

Neue Chrommanganoxide und -oxidhydrate mit Psilomelan-, Manjiroit- und Spinell-Struktur

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
REINHOLD PRIEBE
aus Weißenburg

BOCHUM 1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Neue Chrommanganoxide und -oxidhydrate mit Psilomelan-, Manjiroït- und Spinell-Struktur

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
REINHOLD PRIEBE
aus Weißenburg

BOCHUM 1983

Neue Chrommanganoxido- und -oxyhydrat mit
Psilomelan-, Mn-jarosit- und Spinell-Struktur

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Dipl.-Chemiker

REINHOLD FRIESE

aus Warburg

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1983

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Richter

Referent : Prof. Dr. H. Sabrowsky

Korreferent : Prof. Dr. H. Specker

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1978 bis Juni 1983 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herr Prof. Dr. Horst Sabrowsky, danke ich für das interessante Thema, sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Hermann Specker danke ich für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Herrn Prof. Dr. Karl Wieghardt danke ich für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Apparatives, Suszeptibilitätsmessungen und Analytik	7
2.1	Öfen	7
2.1.1	Heizschrank	7
2.1.2	Muffelofen	7
2.1.3	Röhrenöfen	7
2.2	"Vakuumapparatur"	9
2.3	Simultanthermoanalyse (STA) und Thermogravimetrie (TG)	9
2.4	Hochdruckthermogravimetrie (HPTG)	11
2.5	Röntgeneinrichtungen	12
2.6	Suszeptibilitätsmessungen	14
2.6.1	Apparatives	15
2.6.2	Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen	16
2.7	Analysenmethoden	19
2.7.1	Chrom- und Manganbestimmungen	19
2.7.2	Oxidationsstufenbestimmung	27
2.7.3	Wasserbestimmung	30
2.7.4	Nachweis von Natriumionen	32
2.8	Verwendete Chemikalien	32
3.	Experimenteller Teil	37
3.1	Darstellung und Untersuchungen von Chrommanganoxiden	37
3.1.1	Reaktionen von Mangan(II)-sulfat und Natriumchromat(VI)-Gemischen	37
3.1.2	Darstellung von "Ausgangsgemischen"	41

3.1.3	Darstellung von röntgenamorphem Chrom- manganoxidhydrat	43
3.1.4	Thermischer Abbau von Chrommanganoxidhydrat	45
3.1.4.1	Untersuchungen an $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2)	46
3.1.4.2	Untersuchungen an $\text{Cr}_{1,88}\text{Mn}_{3,12}\text{O}_{8,83} \cdot 1,99\text{H}_2\text{O}$ (VG3)	51
3.1.5	Langzeittemperversuche	53
3.1.5.1	Tempern von "Ausgangsgemischen" ($\rightarrow$ VG5)	54
3.1.5.2	Darstellung von mikrokristallinem $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cr}_2\text{Mn}_3)(\text{O}_8(\text{OH})_2)$ und $\text{Na}_{2-x}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_8(\text{O},\text{OH})_{16}$	61
3.1.5.3	Tempern von Chrommanganoxidhydraten unter Wasserdampfdrücken bei Raumtemperatur	73
3.1.6	Messung des magnetischen Verhaltens von Chrommanganoxidhydraten	75
3.1.7	Diskussion der Ergebnisse	79
3.2	Versuche zur Züchtung von $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ -Einkristal- len aus Salzschnmelzen	95
3.2.1	Natriumchromat als Flux	99
3.2.2	Natriumsulfat als Flux	105
3.2.2.1	Einwaagenverhältnis 1 : 50	106
3.2.2.2	Einwaagenverhältnis 1 : 20	109
3.2.3	$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MnSO}_4$ als Flux	112
3.2.4	Natriumchlorid als Flux	116
3.2.5	Natriumtetraborat als Flux	121
3.2.6	Diskussion der Ergebnisse	125
3.3	Darstellung von und Untersuchungen an $\text{Cr}_{1,1}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$	129
3.3.1	Reaktion von tetragonalem Spinell in stark saurer Lösung	129

3.3.2	Bestimmung der Konzentrationsverteilungen bei der Säurebehandlung von tetragonalem Spinell	138
3.3.3	Präparation von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3)	141
3.3.4	Thermogravimetrische Untersuchungen an $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ mittels kombinierter DTA/TG	144
3.3.5	HPTG-Messung an einem thermischen Abbau- produkt von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$	150
3.3.6	Serienversuche zur Umsetzung von Spinell in stark saurer Lösung	156
3.3.6.1	Serie 1	158
3.3.6.2	Serie 2	162
3.3.6.3	Serie 3	165
3.3.6.4	Serie 4a	170
3.3.6.5	Serie 4b	178
3.3.6.6	Resümee der Serienuntersuchungen	184
3.3.7	Diskussion der Ergebnisse	185
3.4	Strukturuntersuchungen an $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3)	199
3.4.1	Messung der Reflexintensitäten	201
3.4.2	Messung des magnetischen Verhaltens von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$	202
3.4.3	Aufnahme und Auswertung von Infrarot- spektren	205
3.4.4	Modellrechnungen zur Bestimmung der Struktur von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$	211
3.4.5	Vergleich von MADELUNG-Energien für den Spinell $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$	227
3.4.6	Intensitätsrechnungen für die Reflexe (2 2 2) und (6 2 2)	231
3.4.7	Diskussion der Ergebnisse	237

4.	Zusammenfassung	247
4.1	Chrommanganoxidhydrat	247
4.2	natriumhaltiges Chrommanganoxidhydrat	250
4.3	Thermische Abbauprodukte des Chrommangan- oxidhydrats $\{\gamma-(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_3\}$	251
4.4	Salzschmelzenversuche	252
4.5	$\delta-(\text{Cr}, \text{Mn})_{2-x}\text{O}_3$	253

ABKÜRZUNGEN

In dieser Arbeit allgemein benutzte Abkürzungen

ME	symbolisiert ein (Übergangsmetall-)Kation
MM	Molmasse
V	Molvolumen
RG	Raumgruppe
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
STA	<u>S</u> imultan <u>t</u> hermo <u>a</u> nalyse: kombinierte DTA und TG
DTA	<u>D</u> ifferential <u>t</u> hermo <u>a</u> nalyse
TG	<u>T</u> hermo <u>g</u> ravimetrie
VE-Wasser	<u>v</u> oll <u>e</u> ntionisiertes Wasser
VG<1 - 10>	im Kapitel 3.1 beschriebene Präparate
VS<1 - 6>	im Kapitel 3.2 beschriebene Präparate
VK<1 - 4>	im Kapitel 3.3 beschriebene Präparate
τ	Anteil Leerstellen auf Tetraederplätzen
δ	Verschiebungsparameter des Sauerstoffs in der Spinellstruktur $\equiv x - \frac{3}{8}$; x = Ortsparameter des Sauerstoffions, Punktgruppe 32(e), Raumgruppe $Fd\bar{3}m - O_h^7$
mg_a	durch Oxidationsstufenbestimmung erfaßbare Menge (<u>a</u> ktivem) Sauerstoffs
mg_g	<u>G</u> esamtgehalt an Sauerstoff, der sich aus dem Gehalt an "aktivem" Sauerstoff plus dem Sauerstoffanteil der niedrigsten Oxidationsstufe ergibt



1. Einleitung

Studiert man die in der Literatur beschriebenen Reaktionen von Mangan(II)-salzen mit $\text{ME}_2^{\text{I}}\text{CrO}_4$ in wässriger Lösung, so findet man eine Reihe wohl definierter Verbindungen, bei denen $\text{ME}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Cs}^+$ oder NH_4^+ ist.

CORD, COURTINE & PANNETIER {1,2} untersuchten Reaktionen, die im neutralen bis schwach sauren Milieu bei stark verdünnten äquimolaren Lösungen ablaufen. Sie fanden die in Tabelle 1.1 zusammengefaßten Ergebnisse. Die angegebenen wasserfreien Verbindungen kristallisieren kubisch im Langbeinit-Typ ($\text{RG} = \text{P2}_13 - \text{T}^5, \text{Z} = 4$) {2}, die wasserhaltigen Verbindungen im monoklinen Natriumchalkit-Typ ($\text{RG} = \text{C2/m} - \text{C}_{2\text{h}}^3, \text{Z} = 2$) {1}.

GRÜGER {3} fand 1905 bei der Umsetzung einer 4n-Kaliumchromat- mit einer 1n-Manganchloridlösung rotbraune prismatische Kristalle der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MnCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kristalle der gleichen Zusammensetzung konnten 1970 ebenfalls von GUILLEM & MITARBEITERN {4} bei der Untersuchung der Ver-

Tabelle 1.1: Umsetzung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ mit MECrO_4 ($\text{ME} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$) in äquimolaren Ansätzen {2}.

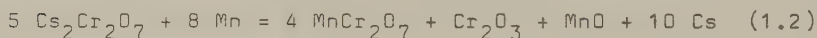
ME	definierte Produkte	pH
Na^+	keine	
K^+	$\text{KMn}_2(\text{CrO}_4)_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$	7,5 bis 6
Rb^+	unbekannte Phase	
Cs^+	$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{CrO}_4)_3$	7,5 bis 6
NH_4^+	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{CrO}_4)_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{CrO}_4)_3$	7,5 bis 6,5 6,5 bis 6

bindungsklasse $K_2ME^{II}(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($ME^{II} = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$) erhalten werden. Die Manganverbindung bildet sich erst nach längerem Stehen der Mutterlauge über der Fällung aus einer 8n-Lösung von Kaliumchromat mit dem halben Volumen einer 1n-Lösung von Manganacetat. Sie kristallisiert wie die übrigen Vertreter dieser Bindungsklasse in einer triklinen Elementarzelle. Andere strukturelle Verwandtschaften wurden nicht gefunden.

Dagegen erhielten WUNSCHENDORFF & VALIER {5} bei der Reaktion von heiß gesättigter Manganchloridlösung rubinrote prismatische Kristalle, denen die Zusammensetzung $MnCr_2O_7$ zugeschrieben wird. Daneben bildete sich ein schwarzes amorphes Pulver, dessen Zusammensetzung mit $Cr_2(MnO_3)_3$ angegeben wird. Die Autoren formulieren für diese Umsetzung folgendes Reaktionsschema:



Ähnliche Beobachtungen wurden auch von VEIL {6} bei der Reaktion von Kaliumchromat und Manganchlorid in Gelatine gemacht. Die Verbindung $MnCr_2O_7$ wurde später bei der Reinstdarstellung von Cäsiummetall im Vakuum (900 - 1100 K) gemäß



von ZVIADADZE, RAZMADADZE & SHENGELIYA {7} beobachtet.

Es ist auffällig, daß Verbindungen mit $ME^I = Na^+$ nicht existieren, wie bereits die Tabelle 1.1 zeigt. GRÜGER {3} untersuchte ausführlich die Umsetzung von Natriumchromat mit Manganchlorid. Er fand bei seinen Experimenten, daß sich stets

schwarze wasserhaltige Pulver bildeten, denen er ohne Angabe des Wassergehaltes die Zusammensetzung $\text{Cr}_2(\text{MnO}_3)_3$ zuschreibt. Diese Pulver wurden - wie bereits zuvor erwähnt - auch von WUNSCHENDORFF & VALIER und VEIL gefunden.

Der Autor der hier vorliegenden Arbeit {8} untersuchte unter anderem auch die Reaktion von Mangansulfat mit Natriumchromat. Er erhielt ebenfalls schwarze röntgenamorphe Pulver der Zusammensetzung $\text{Cr}_2(\text{MnO}_3)_3 \cdot aq$ bzw. $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$ und stellte durch thermischen Abbau fest, daß das Wasser, das in den Proben enthalten ist, verschieden stark gebunden vorliegt. Ein Teil davon kann bereits oberhalb 380 K entfernt werden, die übrigen zwei Mole Wasser pro Formeleinheit aber erst oberhalb 500 K. Er konnte ferner bei 770 K eine wasserfreie Substanz erhalten, deren DEBYE-SCHERRER-Aufnahme sich tetragonal indizieren ließ, bei späteren Untersuchungen aber als mehrphasig erwies. Es gelang ihm nicht, kristalline Präparate der ursprünglich wasserhaltigen Verbindung zu bekommen, so daß eine Reihe von Fragen ungeklärt blieben:

Eine davon betrifft das offensichtlich strukturell unterschiedlich gebundene Wasser; eine weitere die Klärung der Beobachtung, daß Proben von $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$ beim wiederholten Digerieren mit Wasser zuerst viel, später aber immer weniger Chromat freisetzen.

Darüberhinaus bildete sich beim Erhitzen von $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$ bis über 1000 K unter Abspaltung von Wasser und Sauerstoff ein braunes Pulver, dessen DEBYE-SCHERRER-Aufnahme kubisch indizierbar war. Für diese Verbindung wurde die Zusammensetzung

$\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ gefunden und eine Struktur gemäß dem Spinell-Typ vorgeschlagen {8}. Bei eigenen Nachuntersuchungen mit verbesserten Röntgenmethoden wurden zusätzliche Reflexe beobachtet, die in der vorgeschlagenen Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$ verboten sind. Auf Grund von Strukturrechnungen und Suszeptibilitätsmessungen wurde die folgende Ionenverteilung vorgeschlagen:



Insgesamt war aber auch hier die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Reflexintensitäten und dem Strukturmodell nicht ganz befriedigend, so daß weitere Untersuchungen notwendig waren.

In den vorhergehenden Arbeiten {8,9} wurden die chemischen Zusammensetzungen der dargestellten Verbindungen lediglich aus dem Chrom- und Mangangehalt ermittelt. Um zu präziseren Angaben über die stöchiometrischen Verhältnisse in den dargestellten Chrommanganoxiden zu kommen, ist es notwendig, auch Kenntnisse über den Sauerstoff- und Wassergehalt der Proben zu bekommen.

Die notwendigen Strukturuntersuchungen zum oben angesprochenen Spinell $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ sollten - wenn möglich - an Einkristallen erfolgen. Da der Spinell bei der Thermolyse als sehr feines Pulver anfällt, wurde angestrebt, einen Präparationsweg zu finden, um $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ -Einkristalle zu erhalten. Hierzu boten sich Salzschnmelzen an.

Mittels dieser oft erfolgreichen Präparationstechnik sind bereits Kristalle einer Vielzahl Übergangsmetalloxide synthetisiert worden (vgl. S. 95 - 96). Bei dieser Kristallzuchtme-

thode bedient man sich des Effektes, daß die flüssigen Salzschnmelzen die schwer schnmelzbaren Oxide lösen oder zumindest die Mobilität der Gitterbausteine erhöhen. Erzeugt man einen Gradienten, so erfolgt bei langsamer Änderung eines Parameters Kristallisation des Festkörpers. Gradienten können Temperaturunterschiede durch Abkühlen des Ofens oder Konzentrationsänderungen durch Verdampfen des Schnmelzmittels sein. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurde die Temperaturgradientenmethode benutzt. Als Schnmelzmittel wurden Salze mit einem niedrigen Schnmelzpunkt eingesetzt, die vorzugsweise in Wasser oder niedrig konzentrierten Säuren oder Basen löslich sind, da das Lösungsmittel nicht die entstandenen Kristalle angreifen sollte.

Übersichtsartikel zur Kristallzucht aus Salzschnmelzen findet man bei WILKE & BOHM {10} und WHITE {11}.

Eine generelle Schwierigkeit ergab sich bei der Charakterisierung der Proben. Oft lagen mehrere Spezies nebeneinander vor, was selbst durch Röntgenfeinstrukturuntersuchungen nur schwer zu erkennen war. Die Übergangsmetalloxide, allen voran jene des Mangans, besitzen in dem untersuchten Temperaturbereich (700 bis 1400 K) eine erhebliche Anzahl von stabilen und metastabilen Modifikationen mit Phasenbreiten in ihrer Zusammensetzung (vergleiche hierzu hauptsächlich LE BLANC & WEHNER {12}). Darüberhinaus besitzen Chrom- und Manganoxide die Eigenschaft vollständiger Mischbarkeit in einer Struktur (Beispiel: Spinell; ME_3O_4 , $ME = Cr, Mn$). Um Verwechslungen zwischen Zusammensetzung und Strukturtyp vorzubeugen, wird im Folgenden stets der Bezeichnung des röntgenographisch ermittelten Strukturtyps anhand der Trivialnamen der Vorzug gegeben {zum Beispiel Partreidgeit (α - Mn_2O_3) statt Mn_2O_3 oder Hausmannit statt Mn_3O_4 }. Eine Ausnahme macht dabei der Spinell-

Typ, da in diesem Strukturtyp - wie bereits oben erwähnt - stöchiometrisch völlig unterschiedliche Substanzen kristallisieren, so daß die alleinige Angabe "Spinnell" oft zu wenig Information beinhaltet.

Schwerpunkte dieser Arbeit sind somit:

- (1) Untersuchung der Natur des wasserhaltigen röntgenamorphen Pulvers der ungefähren Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$, das bei der Reaktion von Mangansalzen mit Natriumchromat ausfällt. Zur Darstellung kristallinen Materials dieser Substanz galt es, geeignete Präparationsbedingungen zu finden. Ferner war zu klären, welche stöchiometrische Phasenbreite die $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$ -Proben haben, die beim Digerieren mit Wasser entstehen.
- (2) Das thermische Verhalten dieser schwarzen Substanzen ($\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$) sollte detaillierter untersucht werden. Zur Überprüfung der Zusammensetzung war es notwendig, neben den Elementanalysen auch den Oxidationsgrad dieser schwerlöslichen Chrommanganoxide zu bestimmen. Ein weiteres Ziel bestand darin, einen Flux zu finden, aus dem Einkristalle von $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ gezüchtet werden können.

Die Untersuchungen beschäftigten sich darüberhinaus mit einer neuen Verbindung $\{\delta-(\text{Cr},\text{Mn})_{2-x}\text{O}_3\}$, auf die der Autor bei den Problemlösungen aufmerksam wurde.

2. Apparatives, Suszeptibilitätsmessungen und Analytik

2.1 Öfen

Zum Tempern von Proben ohne permanente Kontrolle der Gewichtsänderung, insbesondere zu präparativen Zwecken (Thermolyseprodukte), wurden drei verschiedene Ofentypen benutzt:

(1) Heizschränke, (2) ein Muffelofen und (3) Röhrenöfen.

2.1.1 Heizschrank

Mit Heizschränken der Firma HERAEUS Hanau, Typ F 340, können Temperaturen von maximal 520 K erreicht und auf ± 5 K konstant gehalten werden. Sie wurden zum Trocknen der Präparate bei 410 K und zum Vortempern der Mangan(II)-salz - Natriumchromat-Gemische ("Ausgangsgemisch"; vgl. Abschnitt 3.1.2) verwendet.

2.1.2 Muffelofen

Für präparative Ansätze, die höher erhitzt werden sollten, wurde ein Muffelofen der Firma HERAEUS Hanau, Typ KM 170 benutzt. Der beheizbare Raum besteht aus einer Keramikmuffel mit rechteckigem Querschnitt. Die integrierte Ofenregelung erlaubte es, Temperaturen bis zu 1420 K zu erreichen und auf ± 10 K konstant zu halten.

2.1.3 Röhrenöfen

Die Röhrenöfen wurden mitsamt dem externen Regelgerät in der Elektro-/Elektronikwerkstatt der Abteilung Chemie (Ruhr-Universität Bochum) gebaut. Sie bestehen aus einem Korundrohr, das in der engen Ausführung 40 mm, in der weiten Ausführung 60 mm

Innendurchmesser hat und etwa 350 mm lang ist. Auf das Korundrohr ist eine bifilare Heizwicklung aus Kantaldraht aufgebracht und das System mit Asbest- und Glimmermaterial thermisch isoliert. Die Öfen können waagerecht und senkrecht betrieben werden. Mit der Ofenwicklung sind Temperaturen bis maximal 1320 K erreichbar.

Die mitgelieferte Steuereinheit ist in der Lage, im ungestörten Betrieb die Ofentemperatur mit einer Toleranz $< 0,1\%$ konstant zu halten. Beim Aufheizen bzw. bei Störungen über- und untersteuert dieses Gerät bis maximal 2% (20 K bei 1000 K Solltemperatur). Diese Öfen wurden stets dort eingesetzt, wo es auf eine exakte Temperaturführung ankam. Da es mit ihnen auch möglich ist, Quarzrohre zu beheizen, wurden sie auch zur Thermolyse mit Restgasanalyse (Wasserbestimmung) verwendet.

Zur Durchführung der Salzschnmelzenversuche (Kapitel 3.2) kam ein Röhrenofen mit großem Innendurchmesser zum Einsatz. Die apparative Anordnung wurde durch ein Steuergerät (max. 1270 K) ergänzt, das drei verschiedene Programme zuließ: Aufheizen; Abkühlen; Aufheizen mit anschließendem Abkühlen. Es kann ein unterer und ein oberer Sollwert eingegeben werden und die Aufheiz- bzw. Abkühlrate unabhängig voneinander zwischen 1 K/h und 600 K/h gewählt werden. Zur Temperaturkontrolle wurde neben dem Schmelztiegel ein Thermoelement in einem Schutzrohr angebracht, dessen Thermospannung über eine schaltbare Gegenspannung auf einen Kompensationsschreiber gegeben wurde.

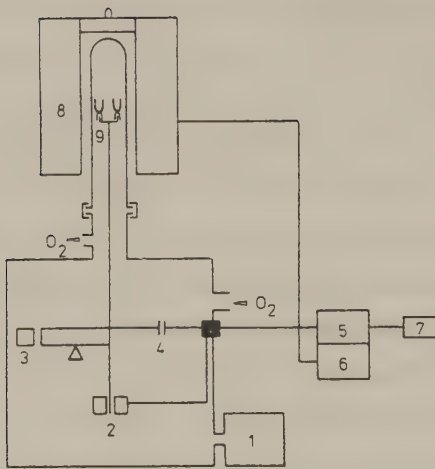
2.2 "Vakuumapparatur"

Einige Präparate und Substanzgemische wurden unter Sauerstoff oder Argon in Ampullen eingeschmolzen. Für diese Zwecke stehen sogenannte "Vakuumapparaturen" aus Duranglas zur Verfügung, deren Abgriffe über Hähne mit einer Ölschieberpumpe und Gasversorgungsanlagen verbunden sind. Die Apparaturen können mit Hilfe der Pumpe auf einen Enddruck von 10^3 Pa (10^{-2} bar) evakuiert werden. Die Gasversorgung besteht jeweils aus einer Gasdruckflasche (MESSER-GRIESHEIM; O_2 : 99,97% rein; Ar: 99,997% rein) und einer Gasreinigungsanlage aus Duranglas, die zur Entfernung restlicher Verunreinigungen (H_2O , CO_2) mit Kieselgel, Kaliumhydroxidplättchen und Phosphorpentoxid auf Bimsstein beschickt ist.

2.3 Simultanthermoanalyse (STA) und Thermogravimetrie (TG)

Zur gleichzeitigen Erfassung thermoanalytischer (DTA) und thermogravimetrischer (TG) Effekte wurde das Modell STA 429 der Firma NETZSCH (Abbildung 2.1) benutzt (Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft). Durch ein geschlossenes Schutzrohr, in dem sich der Meßort befindet, kann die Messung sowohl in Luft als auch in reinen Gasen (Ar oder O_2) erfolgen. Zur Auswertung der Messung wurde die Temperatur am Ort der Probe (T), die Temperaturdifferenz zu einer Inertprobe (Korund; $\alpha-Al_2O_3$) (DTA), die Gewichtsänderung der Probe (TG) und deren erste Ableitung (DTG) mittels eines Punktschreibers aufgezeichnet.

Sowohl die Probe als auch die Referenzsubstanz befinden sich bei der Messung in speziellen Korundbobbchen, die Proben-



- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| 1 Pumpe | 6 Steuerteil |
| 2 Gewichtskompensation | 7 Schreiber |
| 3 Magnetdämpfung | 8 Ofenteil |
| 4 induktiver Aufnehmer | 9 Proben-träger mit Tiegeln |
| 5 Meßverstärker | |

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der STA-Apparatur.

mengen zwischen 100 und 200 mg - je nach Probenkonsistenz - aufzunehmen vermögen und direkt auf die Schmelzperle der Thermoelemente aufgesteckt werden (Punkt 9 in Abbildung 2.1). Die Bömbchen sind mit Deckeln verschließbar, die einen engen Kanal zum Gasaustausch aufweisen. Der Proben-träger ist aus Korund gefertigt und enthält die Durch-

führung der Thermoelementdrähte.

Da der gesamte Proben-träger auf der Waage aufsteht, beträgt die Genauigkeit der Wägung $\pm 0,05$ mg. Die Probe kann mechanisch (grob) und elektronisch (fein) tariert und das relative Gewicht ($\rightarrow \Delta g$) mit 12,5 mg pro 25 cm Schreiberbreite aufgezeichnet werden. Die Genauigkeit der Registrierung wird von der Firma NETZSCH mit 0,05 mg/mm angegeben. Da der Gewichtskurve eine Temperaturdrift überlagert ist, verschlechtert sich dieser Wert allerdings.

Viele der Proben zerstörten sich im Verlaufe der Untersuchungen, so daß teilweise abrupte Änderungen der Wärmeleitfähigkeiten und -kapazitäten auftraten, deren Effekte auf die DTA-Kurve eine Aussage über andere kalorische Ereignisse unter diesen Umständen unmöglich machten.

Neben der Simultanthermoanalyse bestand auch die Möglichkeit reiner Thermogravimetriemessungen. Hierfür wurde eine in diesem Institut zusammengestellte Apparatur benutzt, die aus folgenden Bausteinen bestand:

- (1) Elektronische Analysenwaage Typ 2000 MP1 mit Digital-Analog-Wandler (Firma SARTORIUS)
- (2) Röhrenofen mit Steuergerät (Elektro-/Elektronikwerkstatt der Abteilung Chemie)
- (3) Vierkanalschreiber (Firma LINSEIS)
- (4) Quarz-Reaktionsrohr

Auf dem Schreiber wurden die Ofentemperatur und das relative Gewicht der Probe (+ Ag) aufgezeichnet. Die Gewichtsregistrierung erfolgte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ mg. Die Probe wurde in einen Quarzköcher gefüllt und mit einem Platindraht an die Waage gehängt. Da das umgebende Gas die Probe von unten anströmte, ergaben sich auch hier wieder Probleme mit dem Auftrieb (Drift).

2.4 Hochdruckthermogravimetrie (HPTG)

Eine Untersuchung wurde mit der an diesem Institut entwickelten Hochdruckthermowaage {13,14} durchgeführt. Sie gestattet es, Messungen in Sauerstoff bei Drücken bis zu 3×10^7 Pa (300 bar) zwischen Raumtemperatur und 1000 K durchzuführen.

Die Druckkonstanz beträgt hierbei $\pm 10^4$ Pa (0,1 bar).

Die Probe befindet sich bei der Messung in einem Goldköcher, der mittels eines Platindrahtes an einem Schwebemagneten hängt. Dieser wiederum koppelt die Probe über ein Fenster aus Saphir an die Waage (magnetische Schwebewaage, Firma SARTORIUS) (Abbildung 2.2).

Auf einem Sechskanalschreiber der Firma LINSEIS werden folgende Parameter registriert:

- (1) Druck
- (2) Temperatur am Ort der Probe
- (3) Ofentemperatur
- (4) Temperatur am Autoklavenkopf (Fenster)
- (5) relatives Gewicht der Probe ($\rightarrow \Delta g$).

Der Schreiber dient bei einigen Parametern als Grenzgeber für Sicherheitsschaltungen.

Trotz der oben genannten guten Druckkonstanthaltung sind auch hier wieder starke Driftprobleme bei der Gewichtsregistrierung vorhanden gewesen.

2.5 Röntgeneinrichtungen

Die Röntgenaufnahmen an Pulvern wurden ausnahmslos mit einer GUINIER-Kamera Typ FR 552 mit JOHANSSON-Monochromator der Firma

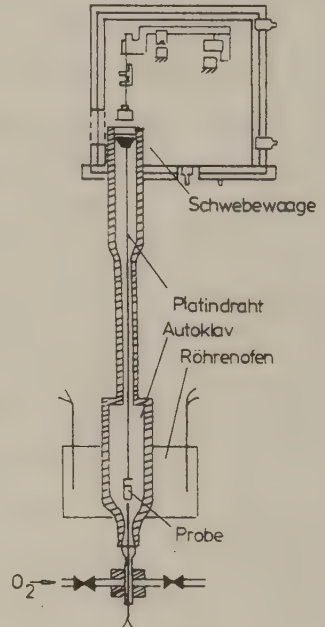


Abbildung 2.2: HPTG-Apparatur nach SABROWSKY & DECKERT [13,14].

ENRAF-NONIUS Delft angefertigt. Diese Kamera erlaubt es, Röntgenreflexe bis zu einem Glanzwinkel (4θ) von 45° zu registrieren. Es entspricht 1 mm Filmabstand 1° (4θ). Mit der Kamera können drei Flachpräparate (zwei Proben plus Standard) oder ein Markröhrchenpräparat plus Standard gleichzeitig registriert werden.

Da diese Kamera für den gesamten Arbeitskreis zur Verfügung steht, wurde für die Aufnahmen Kupferstrahlung benutzt. Diese Strahlung stellt einen guten Kompromiß zwischen Belichtungsdauer (Intensität der Röntgenstrahlung) und Auflösung dar. Durch den Monochromator und ein Blendensystem wird sichergestellt, daß lediglich $\text{Cu}_{K\alpha_1}$ -Strahlung auf die Probe gelangt. Für diese Arbeit ergab sich aber der Nachteil, daß hauptsächlich der Mangananteil der Proben durch die Kupferstrahlung zu Röntgenfluoreszenz angeregt wird. Das bedeutet, daß sowohl der Primärstrahl als auch die gebeugte Strahlung stark von der Probe geschwächt werden. Zusätzlich verursacht die Fluoreszenzstrahlung starke Untergrundschwärzung. Die Röntgenfluoreszenz wird hauptsächlich durch Strahlung mit einer längeren Wellenlänge als der Primärstrahlung verursacht, die durch elastischen Stoß der Kupferstrahlung mit Gaspartikeln entsteht. Durch Evakuieren der Kamera konnte das Signal/Rausch-Verhältnis erheblich verbessert werden. Dennoch ist die Qualität der Röntgenfilme sehr schlecht, so daß in dieser Arbeit auf eine Darstellung der Filme in den meisten Fällen verzichtet wird und statt dessen die graphische Auftragung der Reflexintensitäten und eine tabellarische Übersicht gegeben werden.

Eine wesentliche Verbesserung hätte durch Verwendung von Chrom- statt Kupferstrahlung erreicht werden können. Allerdings sind die hier benutzten Monochromatoren für Chromstrahlung nicht zu justieren.

Die Untersuchungen an Einkristallen erfolgten mit einem WEISSENBERG-Goniometer 100 der Firma HUBER. Um eine größere Anzahl Reflexe auf dem Film zu registrieren, erfolgten diese Untersuchungen mit Molybdänstrahlung, bei der keine Fluoreszenzprobleme auftraten.

Die Intensitäten der Röntgenfilme wurden mit dem Schnellphotometer G II (mit einem Zusatz zum Ausmessen von Röntgen-
diagrammen) der Firma JENAOPTIK Jena GmbH bestimmt. Dieses erlaubt wahlweise die Messung oder die Registrierung von Filmschwärzungen. Die Registrierung erfolgte mit dem mitgelieferten Kompensationsschreiber G1 B1. Zur Messung standen drei Skalen zur Verfügung:

Durchlässigkeitsskala D	0 bis 1000
Schwärzungsskala S	∞ bis 0
Transformierte Schwärzungsskala P	$+\infty$ bis $-\infty$

2.6 Suszeptibilitätsmessungen

Die Übergangsmetalle zeigen ein magnetisches Verhalten, das abhängig von der Ionenladung und der chemischen Umgebung ist, wodurch es ermöglicht wird, aus Suszeptibilitätsmessungen wertvolle Informationen über den Aufbau dieser Verbindungen zu erhalten. Aus diesem Grund wurde auch von einigen gut charakterisierten Verbindungen, die bei dieser Arbeit erhalten wurden, das magnetische Verhalten gemessen.

Die Suszeptibilitätsmessungen erfolgen nach dem FARADAY-Prinzip. Hierbei wird eine Probe je nach dem magnetischen Verhalten in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen oder aus ihm herausgedrückt. Dieser Effekt äußert sich in einer scheinbaren Gewichtsänderung der Probe ($\rightarrow \Delta g$), die eine quantitative Aussage über das magnetische Moment zuläßt.

2.6.1 Apparatives

Die Meßanordnung besteht aus einem Forschungsmagneten B-E10 C8 mit der Temperatursteuereinheit B-VT1000 der Firma BRUKER sowie einer Microwaage (4125/4124) der Firma SARTORIUS

(Empfindlichkeit 10^{-6} g). Die Probe wird in ein Quarzmarkröhrchen eingewogen, das in einen Quarzköcher gestellt wird. Der Köcher ist bei der Messung über eine Goldkette mit der Waage verbunden. Die Probe befindet sich je nach Temperaturbereich in einem Quarzrohr oder einem verspiegelten Meßdewar, der mit flüs-

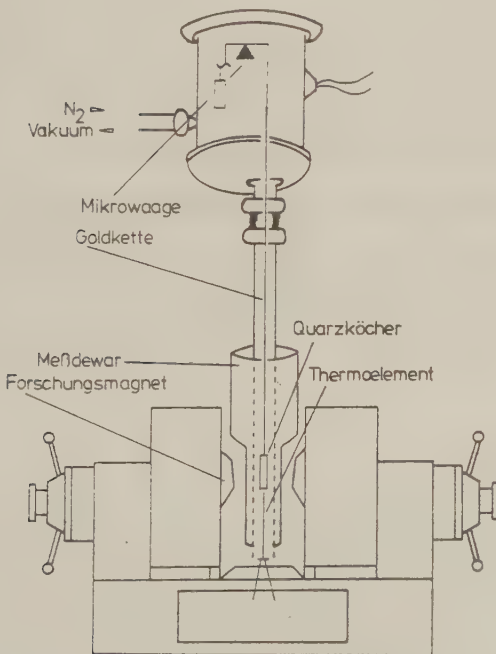


Abbildung 2.3: Suszeptibilitätsmeßeinrichtung

sigem Stickstoff gekühlt wird (Abbildung 2.3). Der Probenraum wird vor der Messung evakuiert und mit einer Stickstoffatmosphäre von 2×10^3 Pa (20 mbar) begast, um einen Temperaturexchange zu gewährleisten. Diese Anordnung erlaubt Messungen zwischen 90 und 880 K.

Durch den speziellen Schliff der Polschuhe bleibt das Produkt $B \cdot \frac{dB}{dz}$ entlang der gesamten Probenhöhe konstant. Die Messungen erfolgten alle bei 14 A Stromstärke, wodurch eine magnetische Induktion von etwa 9 T am Ort der Probe bewirkt wurde.

2.6.2 Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen

Das in Abhängigkeit von der Temperatur registrierte Gewicht (Δg) wurde mit Hilfe eines in diesem Arbeitskreis erstellten Rechenprogramms in χ_{mol} - und $1/\chi_{\text{mol}}$ -Werte umgerechnet. Da alle Proben in dem größten Teil des untersuchten Meßbereichs ein paramagnetisches Verhalten zeigten, wurde über den Bereich, der annähernd konstant war, eine Regressionsanalyse durchgeführt und in Anlehnung an das CURIE-WEISS-Gesetz {15} (Gleichung 2.1) die CURIE-Konstante C und die CURIE-WEISS-Temperatur θ bestimmt.

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.1)$$

Die detaillierte Ableitung der Theorie des Paramagnetismus findet man in Lehrbüchern wie WEISS / WITTE {16}, HABERDITZL {17} oder SCHIEBER {18}. Zur weiteren Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen ist die Gleichung 2.2 wichtig, die den Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität und dem (experimentellen) magnetischen Moment herstellt:

$$\frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_B} = \sqrt{\left(\frac{3R}{\mu^2 \cdot N_L}\right) \cdot (T - \theta) \cdot \chi_{\text{mol}}}. \quad (2.2)$$

Um das makroskopische magnetische Moment mit den Spinzuständen im Ion zu vergleichen, wurde ein "effektives" magnetisches Moment (μ_{eff}) definiert [17], für das

$$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B} = g \cdot \sqrt{J \cdot (J + 1)} \quad (2.3)$$

gilt.

Bei den hier untersuchten Chrommanganoxiden hat man es nicht mit einheitlichen Elementarmagneten zu tun, deren magnetisches Moment WEISS mit

$$H = H_0 + \alpha \cdot i \cdot \overline{\Delta M} \quad (2.4)$$

H = inneres Magnetfeld

H_0 = äußeres Magnetfeld

α = Konstante

beschrieb, wobei $\overline{\Delta M}$ das mittlere magnetische Moment der i in der Probe vorhandenen Elementarmagnete ist [16]. Statt dessen muß man für j magnetisch verschiedene Teilchen über deren Beiträge summieren:

$$H = H_0 + \alpha \cdot \sum_j i_j \cdot \overline{\Delta M}_j. \quad (2.5)$$

An der Berechnung des experimentellen magnetischen Moments ändert sich nichts, da der makroskopische Effekt nicht berührt wird. Allerdings muß die Berechnung des effektiven magnetischen Moments geändert werden

$$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B} = g \cdot \sqrt{\sum_j x_j \cdot J_j \cdot (J_j + 1)}, \quad (2.6)$$

wobei x_j den molaren Anteil des j -ten Ions an der Probe berücksichtigt.

Hat man es umgekehrt mit einer Probe zu tun, bei der pro Mol mehrere gleichartige magnetisch aktive Ionen vorhanden sind (Beispiele: Cr_2O_3 , $\text{Gd}_{0,1+x}\text{WO}_3$), dann erhält man das experimentelle magnetische Moment eines Ions dadurch, daß man in Gleichung 2.2 die gemessene Suszeptibilität durch den stöchiometrischen Faktor dividiert:

$$\frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_B} \text{ (pro Ion)} = \sqrt{\left(\frac{3R}{\mu_B^2 \cdot N_L^2}\right) \cdot (T - \Theta) \cdot \frac{X_{\text{mol}}}{x}}. \quad (2.7)$$

für $A_z \text{ME}_x \text{O}_y \dots$

Zu ähnlichen Überlegungen kamen WALTER, SCHEWE & MEHANDJIEW {19}, die das System $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_x$ untersuchten. Diese Autoren stellten zur Auswertung der Suszeptibilitätsmessung eines Gemisches aus $\beta\text{-MnO}_2$ und $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ folgende Gleichung auf:

$$X_{\text{mol}} = \frac{\alpha \cdot C_1}{T \pm \Theta_1} + \frac{\beta \cdot C_2}{T \pm \Theta_2}, \quad (2.8)$$

wobei in genügendem Abstand von Θ_1 und Θ_2 die Summanden zusammengefaßt werden können. Gemäß der Gleichung

$$T = \frac{\mu_{\text{eff}}^2 \cdot n}{A^2 \cdot M} \cdot \frac{1}{X} \quad (2.9)$$

$$A = 2,84$$

$$n = \alpha + 2\beta$$

$$M = \alpha \cdot M_{\text{MnO}_2} + \beta \cdot M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$$

erhält man eine Gerade, aus deren Steigung sich μ_{eff} berechnen läßt.

Die vorliegende und auch andere Arbeiten zeigen aber, daß bei uneinheitlichen Proben keine Gerade sondern ein komplexer Verlauf der ($1/\chi$ gegen T)-Diagramme erhalten wird.

2.7 Analysenmethoden

Während die aus Fällung erhaltenen schwarzen Chrommangan-oxidhydrat-Präparate sich bereits in konzentrierter Salzsäure lösen, bereiteten die analytischen Untersuchungen der getemperten Proben Schwierigkeiten. Diese Präparate konnten erst in einem Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisch beim Erhitzen gelöst werden. Eine Temperaturmessung ergab, daß der Lösungsvorgang spontan bei 480 K einsetzte. Durch diese vergleichsweise hohe Temperatur ergaben sich Probleme bei der später diskutierten Oxidationsstufenbestimmung.

Es wurden folgende Bestandteile analysiert: Chrom, Mangan, Sauerstoff (Oxidationsstufe), Wasser und Natrium (qualitativ).

2.7.1 Chrom- und Manganbestimmung

Die Bestimmung des Chrom- und Mangangehalts erfolgte gemäß einer modifizierten Vorschrift nach LANG & KURTZ [20]. Da die Chrom- und Mangananalysen ein wichtiger Schlüssel zum Verständnis der in dieser Arbeit beschriebenen Zusammenhänge ist, wird die Analysenmethode ausführlich dargestellt und bewertet. Zugleich soll sie auch als Arbeitsgrundlage für ähnliche Untersuchungen dokumentiert werden, da gerade in der Analytik gilt, daß unterschiedliche Probleme spezieller Methoden zu ihrer Lösung bedürfen.

ANALYSENVORSCHRIFT

20 bis 50 mg der Chrom und Mangan haltigen Substanz werden in einem 250 cm³ Becherglas mit 20 cm³ Mischsäure* versetzt und bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. Hierbei sollte sich die Substanz vollständig gelöst haben. Ist dieses nicht der Fall, muß die Schwefelsäure nach dem Erkalten mit 20 cm³ Königswasser aufgenommen und das Erhitzen wiederholt werden.

Ist die gesamte Substanz gelöst, so wird die Lösung nach dem Erkalten in einen 250 cm³ Meßkolben überführt und dieser bis zur Eichmarke mit VE-Wasser aufgefüllt.

Der Kolbeninhalt wird gründlich durchmischt und 100 cm³ der Lösung abgenommen, in ein 250 cm³ Becherglas überführt und mit 5 cm³ konzentrierter Phosphorsäure, 10 Tropfen einer 0,1n-Silbernitratlösung und 1/4 Löffel (ca. 2 bis 3 g) festem Kaliumperoxodisulfat versetzt. Die Lösung wird bis zur Rotfärbung langsam erwärmt und anschließend 15 Minuten gekocht, um das überschüssige Peroxodisulfat zu entfernen. Jetzt liegt das Chrom als Chromat und das Mangan als Permanganat vor. Die Lösung wird abgekühlt und gegen Eisen(II)-salzlösung** bis zum Potentialsprung titriert. Bei dieser (ersten) Titration wird der Gesamtgehalt (Chrom und Mangan) erfaßt (m_1).

Anschließend wird die Lösung erneut mit der gleichen Menge Peroxodisulfat versetzt, bis zur Rotfärbung erhitzt und fünf

*) 18,75 Vol-% konz. Schwefelsäure + 43,75 Vol-% konz. Salzsäure + 50 Vol-% VE-Wasser

**) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung: 39,21 g des Eisen(II)-salzes + 25 cm³ konz. Schwefelsäure, mit VE-Wasser auf 1000 cm³ aufgefüllt

Minuten gekocht. Dann wird zur Reduktion des Permanganats 5 cm^3 konzentrierte Salzsäure hinzugegeben und 15 Minuten weiter gekocht. Die Lösung wird abgekühlt und erneut titriert. Hierbei wird nur der Chromgehalt erfaßt (m_2).

Die Einzelgehalte ergeben sich gemäß den Formeln:

$$\text{Chrom [mg]} : m_2 \cdot f_{(\text{Fe}^{2+})} \cdot 1,7332 \cdot 2,5 \quad (2.10)$$

$$\text{Mangan [mg]} : (m_1 - m_2) \cdot f_{(\text{Fe}^{2+})} \cdot 1,0988 \cdot 2,5 \quad (2.11)$$

Die Titrationsen wurden mit einem Potentiographen der Firma METROHM in der Betriebsart "Automat" durchgeführt. Hierbei ist die Geschwindigkeit der Zugabe an Titrierlösung abhängig von der Potentialänderung, daß heißt bei geringer Änderung des Potentials wird viel Lösung zugegeben und umgekehrt. Die Potentialmessung erfolgte mittels einer Einstabmeßkette (Kalomelreferenzelektrode) der Firma SCHOTT & GEN. Mainz.

BEWERTUNG DES ANALYSENVERFAHRENS

Zur Überprüfung des Analysenverfahrens wurden Kontrollproben aus $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (vgl. Abschnitt 2.8, S. 33) eingewogen und gemäß der oben beschriebenen Vorschrift analysiert. Zusätzlich wurden noch einige Kontrolluntersuchungen angeschlossen, bei denen jeweils Teilschritte des Verfahrens leicht modifiziert wurden.

Die Berechnungen der Standardabweichung und des Streubereiches erfolgten nach KAISER & SPECKER [21]. Die Ergebnisse wurden in Tabellen zusammengefaßt.

Für die in Tabelle 2.1 dokumentierten Meßergebnisse erhält man einen Streubereich von $\pm 2,19$ (Chrom) und $\pm 5,37$ (Mangan) bei

Tabelle 2.1: Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen†) von Analysen nach dem beschriebenen Standardverfahren: Ox: $K_2S_2O_8$ (fest); Red: HCl (c). Vorgegebene Gehalte: Chrom 35,35%; Mangan 32,50%.

i	Meßwert (Cr)	δ_i (Cr)	δ_i^2 (Cr)	Meßwert (Mn)	δ_i (Mn)	δ_i^2 (Mn)
1	35,22	-0,26	0,07	32,51	+0,63	0,39
2	35,62	+0,14	0,02	31,59	-0,29	0,09
3	35,59	+0,11	0,01	31,55	-0,33	0,11
Σ	106,43	-0,01	0,10	95,65	+0,01	0,59
$\bar{x}$	35,48			31,88		
σ			0,22			0,54
Δ	+0,13			-0,62		

†) nach KAISER & SPECKER {21}.

Tabelle 2.2: Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen†) von Analysen nach dem beschriebenen Standardverfahren (einfache Einwaage). Vorgegebene Gehalte: Chrom 26,77%; Mangan 32,51%.

i	Meßwert (Cr)	δ_i (Cr)	δ_i^2 (Cr)	Meßwert (Mn)	δ_i (Mn)	δ_i^2 (Mn)
1	26,60	+0,14	0,02	32,06	-0,17	0,03
2	26,37	-0,09	0,01	32,35	+0,12	0,01
3	26,40	-0,06	0,00	32,24	+0,01	0,00
4	26,50	+0,04	0,00	32,21	-0,02	0,00
5	26,54	+0,08	0,01	32,10	-0,13	0,02
6	26,23	-0,23	0,05	32,48	+0,25	0,06
7	26,58	+0,12	0,01	32,44	-0,21	0,04
8	26,65	+0,19	0,04	32,32	+0,09	0,01
9	26,35	-0,11	0,01	32,13	-0,10	0,01
10	26,46	0,00	0,00	32,08	-0,15	0,02
11	26,43	-0,03	0,00	32,09	-0,14	0,02
Σ	291,11	-0,05	0,15	354,50	-0,03	0,22
$\bar{x}$	26,46			32,23		
σ			0,12			0,15
Δ	-0,31			-0,28		

einer statistischen Sicherheit von 99%.

Für die in Tabelle 2.2 dokumentierten Meßergebnisse erhält man einen Streubereich von $\pm 0,28$ (Chrom) und $\pm 0,35$ (Mangan) bei einer statistischen Sicherheit von 99%.

Es wurde als nächstes untersucht, inwieweit sich die Genauigkeit des Verfahrens ändert, wenn man als Oxidationsmittel statt festem Kaliumperoxodisulfat 10 cm^3 einer 25%igen Lösung von Ammoniumperoxodisulfat und als Reduktionsmittel nicht konzentrierte Salzsäure sondern eine 25%ige Lösung von Natriumchlorid benutzt.

Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 2.3 zusammengefaßt. Bildet man aus den drei Meßreihen einen gemeinsamen Mittelwert, so erhält man für Chrom den Mittelwert 35,98 ($\Delta = +0,63$) und eine Gesamtstandardabweichung von $\sigma = 0,28$. Nach KAISER & SPECKER ergibt sich für eine statistische Sicherheit S von 99% bei 13 Meßpunkten ein Streubereich von $\pm 0,91$. Für Mangan lauten die entsprechenden Werte: $\bar{x}' = 31,64$ ($\Delta = -0,86$); $\sigma = 0,20$; Streubereich (99%) = $\pm 0,64$.

Bei einer letzten Analysenserie (Tabelle 2.4) wurden die Zusätze wie bei Tabelle 2.3 beibehalten. Hier wurde die Kochzeit nach der Oxidation auf zehn Minuten herabgesetzt.

Aus den in der Tabelle 2.4 dokumentierten Ergebnissen werden folgende gemeinsame Mittelwerte und Streubereiche errechnet:
Chrom: $\bar{x}' = 35,47$ ($\Delta = +0,12$), Streubereich $\pm 0,54$; Mangan:
 $\bar{x}' = 32,29$ ($\Delta = -0,21$), Streubereich $\pm 0,33$.

Tabelle 2.3: Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen) von Analysen nach einem modifizierten Verfahren: Ox: 25%ige $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg.; Red: 25%ige NaCl-Lsg. Vorgegebene Gehalte: Chrom 35,35%; Mangan 32,50%.

i	Meßwert (Cr)	$\delta_i(\text{Cr})$	$\delta_i^2(\text{Cr})$	Meßwert (Mn)	$\delta_i(\text{Mn})$	$\delta_i^2(\text{Mn})$
1. Meßreihe						
1	36,51	+0,16	0,03	32,25	-0,26	0,07
2	36,04	-0,31	0,10	32,64	+0,13	0,02
3	36,79	+0,44	0,19	32,31	-0,20	0,04
4	36,13	-0,22	0,05	32,62	+0,11	0,01
5	36,27	-0,08	0,01	32,72	+0,21	0,04
Σ	181,74	-0,01	0,38	162,54	-0,01	0,18
$\bar{x}$	36,35			32,51		
σ			0,31			0,21
Δ	+1,00			+0,01		
2. Meßreihe						
1	35,18	-0,27	0,07	31,59	+0,23	0,05
2	35,61	+0,16	0,03	31,48	+0,12	0,01
3	35,51	+0,06	0,00	31,31	-0,05	0,00
4	35,31	-0,14	0,02	31,29	-0,07	0,00
5	35,62	+0,17	0,03	31,15	-0,21	0,04
Σ	177,23	-0,02	0,15	156,82	+0,02	0,10
$\bar{x}$	35,45			31,36		
σ			0,19			0,16
Δ	+0,10			-1,14		
3. Meßreihe						
1	35,81	-0,32	0,10	31,22	+0,16	0,03
2	36,06	-0,07	0,00	31,17	+0,11	0,01
3	36,51	+0,38	0,14	30,80	-0,26	0,07
Σ	108,38	+0,01	0,24	93,19	+0,01	0,11
$\bar{x}$	36,13			31,06		
σ			0,35			0,23
Δ	+0,78			-1,44		

Tabelle 2.4: Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen¹⁾ von Analysen nach einem modifizierten Verfahren: Ox: 25%ige $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. 10' Kochzeit; Red: 25%ige NaCl-Lsg. Vorgegebene Gehalte: Chrom 35,35%; Mangan 32,50%.

i	Meßwert (Cr)	δ_i (Cr)	δ_i^2 (Cr)	Meßwert (Mn)	δ_i (Mn)	δ_i^2 (Mn)
1. Meßreihe						
1	36,18	+0,56	0,31	31,96	-0,25	0,06
2	35,71	+0,09	0,01	32,35	+0,14	0,02
3	34,46	-1,16	1,35	32,02	-0,19	0,04
4	35,81	+0,19	0,04	32,32	+0,11	0,01
5	35,94	+0,32	0,10	32,42	+0,21	0,04
Σ	178,10	0,00	1,81	161,07	+0,02	0,17
$\bar{x}$	35,62			32,21		
σ			0,67			0,21
Δ	+0,27			-0,29		
2. Meßreihe						
1	35,69	+0,37	0,14	32,03	-0,33	0,11
2	35,53	+0,21	0,04	32,92	+0,56	0,31
3	35,13	-0,19	0,04	32,63	+0,27	0,07
4	34,78	-0,54	0,29	31,91	-0,45	0,20
5	35,47	+0,15	0,02	32,31	-0,05	0,00
Σ	176,60	0,00	0,53	161,80	0,00	0,69
$\bar{x}$	35,32			32,36		
σ			0,36			0,42
Δ	-0,03			-0,14		

Da die Chrom- und Mangan Gehalte in Größenordnungen liegen, die bei den später zu untersuchenden Proben ebenfalls erwartet werden, sind in der Tabelle 2.5 die absoluten Abweichungen von dem jeweiligen Sollwert und die Streubereiche wiedergegeben.

Tabelle 2.5: Abweichungen und Streubereiche bei 99% statistischer Sicherheit†) der einzelnen Analysenverfahren.					
Methode	$i_{\max}$	Chrom		Mangan	
		Δ	Streub.	Δ	Streub.
festes $K_2S_2O_8$ + $HCl(c)$; je- weils 15' Kochen	3	+0,13	$\pm 2,19$	-0,62	$\pm 5,37$
	11	-0,31	$\pm 0,28$	-0,28	$\pm 0,35$
25% $(NH_4)_2S_2O_8$ + 25% $NaCl$; jeweils 15' Kochen	5	+0,63	$\pm 0,91$	-0,86	$\pm 0,64$
	+				
	5				
	+				
3					
25% $(NH_4)_2S_2O_8$ + 25% $NaCl$; 10' + 15' Ko- chen	5	+0,12	$\pm 0,54$	-0,21	$\pm 0,33$
	+				
	5				
†) nach KAISER & SPECKER {21}.					

Sieht man von der ersten Meßreihe ab, bei der der hohe Streubereich* auf der geringen Anzahl an Meßpunkten beruht, haben die einzelnen Verfahren gemäß der Aufstellung in Tabelle 2.5 keine Vorteile voreinander.

Benutzt man eine von KAISER & SPECKER {21} vorgeschlagene Gleichung zur Bestimmung der Genauigkeit eines Analysenverfahrens

$$\Gamma = \frac{\bar{x}}{\sigma}, \quad (2.12)$$

*) Als Streubereich wird nach KAISER & SPECKER {21} der Bereich um einen Meßpunkt verstanden, in dem mit der angegebenen statistischen Sicherheit (hier: 99%) der wahre Wert liegt, wenn man von systematischen Fehlern absieht.

so erhält man für das erste Verfahren ($i_{\max} = 11$) eine Genauigkeit Γ von ~ 217 (entspricht etwa 0,5% Abweichung), für das zweite Verfahren eine Genauigkeit von ~ 130 und für das dritte eine solche von etwa 80. Da dem genaueren Verfahren ein höheres Γ entspricht, ist damit das ausführlich beschriebene das bessere (weil genauere) Verfahren.

2.7.2 Oxidationsstufenbestimmung

Da bei den Experimenten Präparate erwartet wurden, bei denen Mangan in einer Oxidationsstufe $> +2$ vorliegt, war es wünschenswert, diese zu bestimmen. Hierfür wurden zwei Verfahren benutzt:

Substanzen, die in Salzsäure löslich sind, wurden nach der Methode von BUNSEN und RUPP analysiert. Die Durchführung erfolgte wie bei JANDER, JAHR & KNOLL [22] beschrieben, mit der Ausnahme, daß ein Argonstrom als Transportgas benutzt wurde, der auch zum Spülen der Apparatur vor der Zugabe der Salzsäure benutzt wurde.

Die thermischen Abbauprodukte der nachfolgenden Untersuchungen waren in Salzsäure bei Temperaturen um 370 K nicht löslich. Es wurde aber bereits berichtet, daß diese Verbindungen bei höheren Temperaturen säurelöslich sind. NOVAK & POLLERT [23] beschrieben ein Verfahren, bei dem die Proben bei Temperaturen zwischen 450 und 510 K gelöst werden und zugesetztes Eisen(II)-salz oxidieren. Der unumgesetzte Rest an Fe^{2+} wird dann mit Cer(IV)-sulfatlösung zurücktitriert.*

*) Über ein ähnliches Verfahren wird auch schon bei GORTER [24] in anderem Zusammenhang berichtet.

Da die Angaben der oben genannten Autoren sehr knapp gefaßt sind, wird aus den gleichen Gründen wie anfangs des Abschnitts 2.7.1 dargelegt, das Verfahren ausführlicher beschrieben.

Zur Bereitung der Arbeits- und Standardlösung wird eine Eisen(II)-salzlösung durch gelindes Erwärmen von Eisenpulver und Eisen(III)-chlorid in konzentrierter Salzsäure unter Luftabschluß bereitet. Dabei sollte der Zusatz von Eisen(III)-chlorid nicht zu knapp bemessen sein, damit für den späteren Aufschluß der Analysensubstanz genügend Protonen erhalten bleiben. Folgender Ansatz hat sich bewährt: In ein 75 cm³ ERLLENMEYER-Kolben mit engem Hals wird ~300 mg Fe-Pulver und ~170 mg FeCl₃·6H₂O eingewogen. Dann wird unter Argonspülung etwa 50 cm³ konzentrierte Salzsäure hinzugegeben und bis zum vollständigen Lösen (keine Wasserstoffentwicklung mehr) leicht erwärmt. Die Lösung sollte nun farblos sein und wird unter Beibehaltung der Argonspülung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es zeigte sich, daß konzentrierte Eisen(II)-salzlösungen äußerst empfindlich gegen Oxidation durch Luftsauerstoff sind (Indiz: Gelbfärbung durch Eisen(III)-komplexe). Um einen Kontakt mit dem Luftsauerstoff weitgehend auszuschließen, wurde die Eisen(II)-salzlösung mittels einer ausgezogenen Kolbenpipette, die zuvor ständig mit Argon durchspült wurde, in das Reaktionsrohr überführt.

Durch das Ausziehen hatte die Kolbenpipette einen Auslauf von 4,9 cm³ statt der ursprünglichen 5 cm³. Da es aber nicht darauf ankam, ein bestimmtes sondern stets das gleiche Volumen einzupipettieren, verursachte diese Änderung keinen Fehler.

Als Reaktionsrohr wurde ein Glasrohr mit einem Außendurchmesser von 17 mm und einer Wandstärke von 2,5 mm verwendet. Der Boden war rundgeschmolzen und am oberen Ende war das Rohr verengt, so daß es dort abgeschmolzen werden konnte. Die Länge des Rohres vom Boden bis zur Abschmelzstelle betrug 190 mm.

Es wurde jeweils eine Ampulle nur mit Eisen(II)-salzlösung beschickt (Standard). Zusätzlich wurden in eine oder zwei Ampullen (je nach den zur Verfügung stehenden Druckgefäßen; siehe weiter unten) 40 bis 100 mg Analysensubstanz eingewogen. Die Ampullen wurden abgeschmolzen, in die Druckgefäße gegeben und mindestens 24 Stunden bei 510 bis 520 K getempert.

Nach dem Tempern wurden die Ampullen angeritzt und mit einem heißen Glasstab "aufgesprengt", wobei der durch das Ritzen initiierte Spannungsriß den ganzen Umfang der Ampulle umläuft. Diese wird aufgebrochen und der Inhalt in ein ERLÉNMEYER-Kolben gegossen, der ebenfalls mit Argon gespült worden ist. Das Auswaschen der Ampullen sowie das Verdünnen der Analysenlösung erfolgte mit VE-Wasser, das unter Argonspülung ausgekocht und anschließend ständig von Argon durchperlt wurde. Die Titration erfolgte ebenfalls unter Schutzgas mit Hilfe eines Potentiographen (Firma METROHM) und einer Einstabmeßkette (Kalomelelektrode; Firma SCHOTT & GEN. Mainz).

Ein Problem stellten die zum Aufschluß benötigten Temperaturen dar. Wie bereits erwähnt, setzt der Lösungsvorgang erst oberhalb 480 K ein, so daß bei den erforderlichen Temperaturen mit erheblichen Innendrücken in der Ampulle gerechnet werden mußte. Die Aufschlüsse fanden daher zunächst in drei Bombenrohren, später in einem Autoklaven statt. Zum Druckausgleich

wurde VE-Wasser in die Druckgefäße gegeben. Dennoch kam es oft zu Zerstörungen von Ampullen, die ihre Ursache in einer Undichtigkeit des Autoklaven und/oder in Rissen hatten, die durch Einschmelzen von Eisen(II)-salzspuren an der Abschmelzstelle herrührten. Durch die Salzsäure, die bei der Zerstörung der Ampullen frei wird, wurden die Druckgefäße stark angegriffen und teilweise durchkorrodiert.

Da zu einer Analyse immer auch die Standardlösung mitgetempert werden mußte, war die Häufigkeit, daß Analysen wiederholt werden mußten, sehr groß. Das hier beschriebene Verfahren konnte daher nicht zu Routineanalysen, sondern nur in besonderen Fällen eingesetzt werden.

2.7.3 Wasserbestimmung

Bei den schwarzen Präparaten, die aus der Umsetzung von Natriumchromat mit Mangansulfat entstanden waren, wurde auch der Wassergehalt bestimmt. Auf Grund der vergleichsweise großen Gehalte und der hohen thermischen Beständigkeit des teilweise als Hydroxidion in die Struktur eingebauten Wassers wurde eine Analysenmethode in Anlehnung an LIEBIGs Elementaranalyse benutzt. Hierzu wurde ein Quarzrohr verwendet, das mit der in Abschnitt 2.2 beschriebenen "Vakuumapparatur" verbunden war und mittels eines Röhrenofens beheizt werden konnte (Abbildung 2.4). Der Ofen wurde ständig bei einer Temperatur von 770 K gehalten und das Quarzrohr mit Argon durchströmt. Zur Messung wurden etwa 40 bis 60 mg der Substanz in ein Quarzschiffchen eingewogen und in das Rohr geschoben. Dann wurde die in der aufgesetzten Schliffkappe (A, Abbildung 2.4)

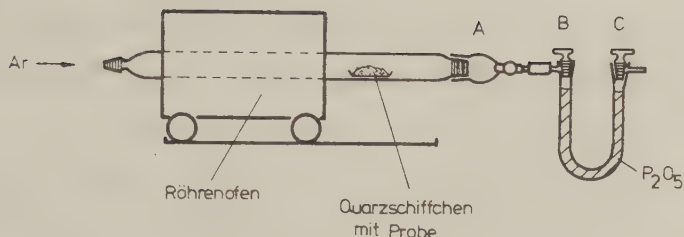


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Apparatur zur Wasserbestimmung.

vorhandene Luft vertrieben, das mit Phosphorpentoxid (SICA-PENT) und Argon gefüllte und zuvor gewogene U-Rohr angeschlossen, ein leichter Überdruck in der Apparatur abgewartet und dann erst der Hahn B, danach der Hahn C (Abbildung 2.4) geöffnet. Sofort danach wurde der Ofen über die Probe geschoben.

Zur Rückwägung nach etwa einer Stunde wurde der Hahn B und der Hahn C geschlossen und der Röhrenofen zum Auskühlen der Meßstelle in die Ausgangslage zurückgeschoben. Der Wassergehalt ergab sich direkt aus der Gewichts Differenz des U-Rohres vor und nach der Messung.

Das Verfahren wurde mit $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ getestet, da dieses einen definierten Wassergehalt hat und sein Kristallwasser bei der verwendeten Temperatur vollständig abgibt. (Tabelle 2.6).

Bei den analytischen Untersuchungen wurde deutlich, daß die Chrommanganoxidhydrate im Laufe der Zeit Wasser aus der Luft anzogen. Dadurch zeigten solche Proben, bei denen die Wasserbestimmung zeitlich weit nach den übrigen Analysen durchgeführt wurden, einen viel zu hohen Wassergehalt ($\Sigma\%$ zwischen 105 und 110), so daß diese Proben vor der Messung

bei 410 K nachgetrocknet werden mußten. Daher konnten die Wasseranalysen nur die Größenordnung des Wassergehaltes angeben, wofür die Genauigkeit des Verfahrens ($\Gamma \sim 20 \hat{=} 5\%$) ausreichend war. Diskrepanzen traten in der Praxis nicht auf.

Tabelle 2.6: Mittelwert und Standardabweichung†) der Wasserbestimmung an $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Wassergehalt (berechnet) 10,66%.			
i	Meßwert	δ_i	δ_i^2
1	10,84	+0,38	0,14
2	9,81	-0,65	0,42
3	10,88	+0,42	0,18
4	10,32	-0,14	0,02
Σ	41,85	+0,01	0,76
$\bar{x}$	10,46		
σ			0,50
Δ	-0,20		
Γ			21
†) nach KAISER & SPECKER [21]; vgl. auch S. 21 - 27.			

2.7.4 Nachweis von Natriumionen

Da bei einigen Proben möglicherweise Natrium eingeschlossen oder eingebaut sein konnte, wurde durch flammenphotometrische Messung auf Natrium geprüft.

2.8 Verwendete Chemikalien

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden fast ausschließlich handelsübliche Chemikalien - in den meisten Fällen ohne weitere Vorbehandlung - verwendet. Das Natriumte-

traborat wurde vor seinem Einsatz entwässert. Im einzelnen wurden folgende Chemikalien benutzt:

feste Substanzen

- Ammoniumeisen(II)-sulfat-6-hydrat (max. 0,002% Mn) p.a. >99,5% MERCK
- Ammoniumperoxodisulfat 'Baker Analysed' REAGENT >99,2% J.T. BAKER CHEMIKALS B.V.
- Cer(IV)-sulfat-4-hydrat purum CARL ROTH KG
- Eisen(II)-sulfat-7-hydrat p.a. >99% MERCK
- Eisen durch Reduktion hergestellt reinst MERCK
- Kaliumjodid neutral p.a. >99,5% MERCK
- Kaliumperoxodisulfat reinst 98% MERCK
- Kaliumdichromat p.a. Urtitersubstanz 99,95 - 100,05% MERCK
- Mangan(II)-chlorid-2-hydrat p.a. >99% MERCK
- Mangan(II)-sulfat-1-hydrat p.a. >99% MERCK
- Natriumchlorid p.a. $\geq$ 99% CARL ROTH K.G.
- di-Natriumtetraborat-10-hydrat gepulvert rein >99,5% MERCK (vor dem Gebrauch entwässert)
- Natriumsulfat wasserfrei p.a. >99% MERCK
- SICAPENT ohne Indikator MERCK
- Stärke löslich p.a. MERCK

Säuren

- ortho-Phosphorsäure 85% 'Baker Analysed' REAGENT J.T. BAKER CHEMIKALS B.V.
- Salpetersäure 65% - dito -
- Salzsäure 36 - 39% - dito -
- Schwefelsäure conc. puriss. p.a. 95 - 97% FLUKA AG

fertige Lösungen, auf 1 dm³ zu verdünnen (Fixanal, Titrisol)

- 0,1 n-Kaliumchromat

- 0,1 n-Natriumthiosulfat

Zur Darstellung von CrMn₂O₄ für die Untersuchungen der Serien 4a (Abschnitt 3.3.6.4) und 4b (Abschnitt 3.3.6.5) wurde Chrom(III)-oxid und Mangan(III)-oxid präpariert. Aktives α-Cr₂O₃ entstand durch thermische Zersetzung von blaugrünem

Tabelle 2.7: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter sin²θ-Werte (× 10⁵) einer GUINIER-Aufnahme von Chromsesquioxid (875 K).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

trigonal, R-zentriert: a = 495,2±0,5, c = 1358±2 pm, c/a = 2,74, Z = 6

rhomboedrisch: a = 535,4 pm, α = 55°5', Z = 2

Lit: a_{rh} = 535±3 pm, α = 55°0'±8' {25}

a_{rh} = 535,07±0,01 pm, α = 55°6,20' {26}

RG = R $\bar{3}$ m - D $\bar{6}$ _d³

R-zentr.			rhomb.			sin ² θ _o	I _o	sin ² θ _c	Δ
h	k	l	h	k	l				
0	1	2	1	1	0	4509	7	4513	-4
1	0	4	2	1	1	8374	9	8370	+4
1	1	0	1	0	-1	9675	9	9678	-3
0	0	6	2	2	2	11594	1	11583	+11
1	1	3	2	1	0	12552	4	12574	-22
2	0	2	2	0	0	14213	1	14191	+22
0	2	4	2	2	0	18053	6	18052	+1
1	1	6	3	2	1	21271	10	21261	+10
1	2	2	2	1	-1	23876	2	23869	+7
2	1	4	3	1	0	27732	5	27730	+2
3	0	0	2	-1	-1	29015	8	29034	-19
1	0	10	4	3	3	35396	3	35402	-6
2	2	0	2	0	-2	38718	2	38712	+6

Chromhydroxid ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) bei 875 K. Die Tabelle 2.7 enthält die Auswertung der GUINIER-Aufnahme dieses Präparats. Eine Analyse des Chromgehalts ergab 67,1% Cr (berechnet 68,4%). Partreidigkeit ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) entsteht nach MOORE, ELLIS & SELWOOD {27} durch thermische Umsetzung von Manganchlorid oder Mangancarbonat an Luft zwischen 820 und 1070 K. Es wurde jeweils 10 g handelsübliches $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s.o.) und selbst hergestelltes MnCO_3 in Korundbömbchen gefüllt und etwa sechs Tage bei 820 K in einem HERAEUS-Ofen getempert. Die Mangancarbonatprobe hatte 35,1% Gewicht verloren (berechnet 31,3%). Die GUINIER-Aufnahme zeigte neben den Reflexen des Partreidigkeit eine große

Tabelle 2.8: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme von Partreidigkeit aus Manganchlorid-2-hydrat.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

kubisch, $a = 942 \pm 1$ pm

Lit: $a = 944,1$ pm, RG = Ia $\bar{3}$ - T_h^7 , Z = 16 {28}

$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
4004	4	2 1 1	4005	-1
5481	1	?		
8030	10	2 2 2	8010	+20
9300	2	3 2 1	9345	-45
9580	<1	?		
10690	6	4 0 0	10680	+10
14687	4	3 3 2	14685	+2
17367	5	4 3 1	17355	+12
21373	9	4 4 0	21360	+13
28059	2	5 4 1	28035	+24
29357	7	6 2 2	29370	-13

Anzahl Reflexe des monoklinen Mn_5O_8 . Dagegen hatte die Manganchloridprobe nach dem Tempern 50,7% Gewicht verloren (berechnet 51,2%). Die GUINIER-Aufnahme dieser Substanz (Tabelle 2.8) zeigt neben zwei schwachen Fremdreflexen (Hausmannit ?) nur solche von Partreidigkeit. Eine Analyse des Mangan- und Sauerstoffgehaltes ergab 67,2% Mn (berechnet 69,6%) und 29,1% O_2 (berechnet 30,4%). Diese Substanz wurde für die präparativen Arbeiten verwendet.

3. Experimenteller Teil

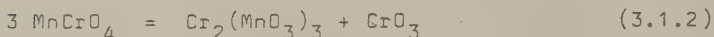
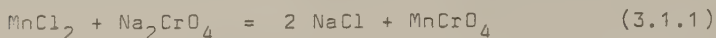
3.1 Darstellung und Untersuchungen von Chrommanganoxidhydraten

Sowohl GRÜGER {3} als auch PRIEBE {8} erhielten wasserhaltige ternäre Chrom(III)-mangan(IV)-oxide durch Reaktion äquimolarer Lösungen von Mangan(II)-sulfat und Natriumchromat(VI) in der Siedehitze. Die schwarzen Präparate, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen bei 410 K erhalten wurden, setzten auch nach längerem Waschen mit Wasser Chromat frei. Außerdem enthielten sie Wasser gebunden, das nicht durch Trocknen bei 440 K entfernt werden kann. Durch die folgenden Untersuchungen soll geklärt werden, ob es möglich ist, durch Feststoffreaktionen zu wasserfreiem $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9$ zu gelangen und wie sich das Digerieren mit Wasser auf die Stöchiometrie des Chrommanganoxidhydrats auswirkt.

3.1.1 Reaktionen von Mangan(II)-sulfat- und Natriumchromat(VI)-Gemischen

In ein Schnappdeckelgläschen wurde Natriumchromat-4-hydrat gegeben und Mangansulfat-1-hydrat darüber geschichtet. Nach wenigen Minuten begann an der Grenzschicht zwischen beiden Substanzen eine Schwarzfärbung, die nach einer halben Stunde deutlich ausgeprägt war. Im Laufe der Zeit wurde die schwarze Schicht immer dicker und auffälligerweise wurden auch farblose Kriställchen beobachtet. Nachdem das Schnappdeckelgläschen, ohne es zu verändern, ein Jahr stehen gelassen wurde, war die schwarze Schicht unverändert. Das Mangansulfat hatte sich aber braun verfärbt, wobei die Intensität der Färbung an der Grenzschicht am stärksten war.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß das Kristallwasser der beiden Reaktionspartner die Umsetzung zu $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9(\cdot\text{aq})$ gemäß der von GRÜGER {3} formulierten Reaktionsgleichung*



ermöglicht. Daß das Überschüssige Chromat als CrO_3 vorliegt, muß angezweifelt werden.

Um die Reaktion genauer zu studieren, wurden daraufhin fünf Mischungen ($\rightarrow \text{VG1(a-e)}$) hergestellt, die alle $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im molaren Verhältnis 2 : 3 enthielten. Diese Mischungen wurden nacheinander in einem Achatmörser verrieben. Dabei färbten sich die zwei ersten Mischungen zunächst braun, dann schwarz, wobei ebenfalls farblose Partikel beobachtet wurden; die übrigen Mischungen wurden beim Verreiben lediglich braun. Um zu prüfen, ob eine ähnliche Reaktion auch mit Kaliumdichromat stattfindet, wurden drei Mischungen hergestellt, die $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im molaren Verhältnis 3 : 1 enthielten. Diese Proben veränderten sich beim Verreiben zu einem gelb-orangen Pulver.

Alle acht Proben wurden in offenen Schnappdeckelgläsern im Trockenschrank vier Tage bei 620 K getempert. Danach waren die ersten fünf Proben unverändert, während die Dichromatgemische braun geworden waren. Beim einmaligen Waschen mit 200 cm³ Wasser gaben alle Präparate Chromat ab, bei den ersten fünf Mischungen konnte danach eine schwarze Substanz abfiltriert wer-

*) GRÜGER hatte Manganchlorid anstelle von Mangansulfat verwendet.

den. Bei den Dichromatgemischen blieb nach dem Waschen nur eine minimale Menge einer braunen Substanz übrig.

Offensichtlich findet die Reaktion zu den schwarzen Präparaten - wie in der Einleitung (Kapitel 1.) beschrieben - bevorzugt mit Natriumchromat statt.

Von den ungewaschenen Proben wurden GUINIER-Aufnahmen angefertigt. Die Abbildung 3.1.1 zeigt eine Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die entsprechenden $\sin^2\theta$ -Werte für die Natriumchromatproben {VG1(a-e)}, sowie für die identifizierten Substanzen, die im Folgenden aufgelistet sind:

- | | |
|---|--|
| (1) $\beta\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ {29} | (7) $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ {32} |
| (2) NaHSO_4 {30} | (8) $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ {33} |
| (3) $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ {30} | (9) $\beta\text{-MnO}_2$ {28} |
| (4) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ {30} | (10) Mangan-Manganit {34} |
| (5) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ {31} | (11) Mn_xO_y {35} |
| (6) $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ {30} | |

Die angegebenen Literaturstellen beziehen sich auf diejenigen Publikationen, in denen Strukturdaten der aufgelisteten Verbindungen veröffentlicht sind.

Die Aufnahmen zeigen, daß das Chromat als Dichromat vorliegt und das hierdurch bedingte Natriumdefizit durch die Bildung von Hydrogensulfat ausgeglichen wird. Dies ist von daher erforderlich, als daß es kein in Kristallform vorliegendes Hydrogenchromat gibt, wie durch Einkristallstrukturuntersuchungen von CAMPBELL {36} an $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gezeigt wurde.

Nach der Behandlung der getemperten Proben mit Wasser weisen Röntgenaufnahmen der entstandenen schwarzen Produkte keine Re-

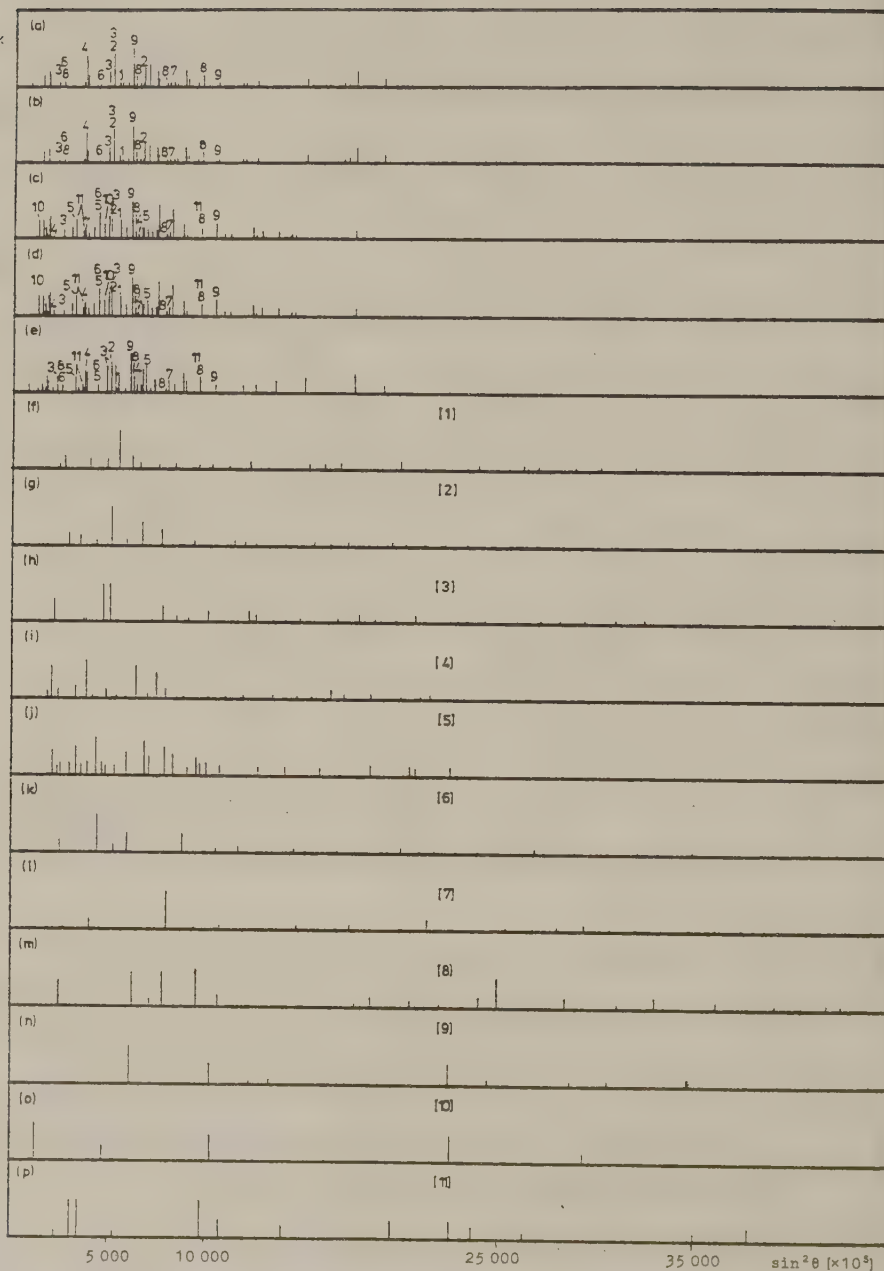


Abbildung 3.1.1: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der getemperten Natriumchromat - Mangansulfat-Gemische {VG1(a - e)} sowie der identifizierten Substanzen (Numerierung gemäß Text).

flexe mehr auf. Das bedeutet, daß die nach dem Tempern beobachteten Manganverbindungen beim Digerieren mit Wasser weiterreagiert haben müssen. Die Waschwässer der Präparate reagieren sauer ($\text{pH} = 4,2$), offensichtlich durch Dissotiation des Hydrogensulfats {37,38} gemäß der Gleichung



Die gelbe Farbe der Waschwässer läßt darauf schließen, daß das Dichromat gemäß dem bekannten Chromat-Dichromat-Gleichgewicht hauptsächlich als HCrO_4^- vorliegt {39}.

Von vier der fünf mit Wasser behandelten Substanzen wurden der Chrom-, Mangan-, Sauerstoff- und Wassergehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1.1 aufgelistet. Hierbei sieht man, daß sich das Präparat VG1a in der Zusammensetzung ein wenig von den Präparaten VG1(b-e) unterscheidet. Die letzten drei Ergebnisse liegen im Streubereich der Analysenverfahren (vgl. Abschnitt 2.7), so daß diese Ergebnisse gemittelt werden können. Es wurden 20,8% Chrom, 37,2% Mangan, 30,1% Sauerstoff und 11,8% Wasser gefunden. Bezogen auf $\Sigma \text{ME} = 5$ errechnet sich daraus eine Summenformel von



3.1.2 Darstellung der "Ausgangsgemische"

Um genügend Substanz für weitere Untersuchungen zu erhalten, wurden jeweils 101,40 g Mangan(II)-sulfat-1-hydrat und 140,43 mg Natriumchromat-4-hydrat in einem Mörser gemeinsam verrieben und drei Tage bei 520 K in einer offenen Porzellankassette im Muffelofen getempert. Das dabei entstehende Produkt ist schwarz, enthält aber auch helle Partikel. Da es als Aus-

Tabelle 3.1.1: Ergebnisse der an den Proben VG1 durchgeführten Chrom-, Mangan-, Sauerstoff- und Wasseranalysen.

	Ew. [mg]	Chrom [mg] [%]	Mangan [mg] [%]	Sauerstoff [mg _a] [mg _g] [%]	Wasser [mg] [%]	
(a)	47,31 59,55 48,89	10,11 21,4	16,64 35,2	5,63 17,60 29,6	6,66 13,6	Σ% = 99,8
(b)	— 51,84 55,39 45,45	10,81 20,9	19,31 37,2	5,32 16,66 30,1	5,14 11,3	
(d)	54,01 53,66 43,31	11,14 20,6	20,04 37,1	5,17 16,08 30,0	5,50 12,7	
(e)	49,74 50,24 57,81	10,40 20,9	18,52 37,2	5,04 15,12 30,1	6,65 11,5	Σ% = 99,9
Ø		20,8	37,2	30,1	11,8	

*) nach der BUNSEN-RUPP-Methode {22}.

gangsmaterial bei einer großen Anzahl von Versuchen eingesetzt wurde, wird es im Folgenden kurz mit "Ausgangsgemisch" bezeichnet.

3.1.3 Darstellung von röntgenamorphem Chrommanganoxidhydrat

Als nächstes wurde untersucht, welche Auswirkungen die Intensität des Auswaschens der "Ausgangsgemische" auf die Stöchiometrie der sich dabei bildenden Festkörper hat. Um die Lösungsmittelmenge klein zu halten, wurden jeweils ca. 70 g "Ausgangsgemisch" mit 500 cm³ in einer SOXHLET-Apparatur extrahiert. Die dabei erhaltenen schwarzen Pulver (Chrommanganoxidhydrate) wurden anschließend drei Tage bei 410 K in einem Trockenschrank getrocknet.

(I) Die Extraktion wurde nach 15 Tagen beendet, obwohl die ablaufende Lösung immer noch nicht farblos war. Das Produkt (+ VG2) ist schwarz und enthält 22,6% Chrom, 36,9% Mangan, 32,1% Sauerstoff und 8,2% Wasser ($\Sigma\% = 99,8$) (Tabelle 3.1.2). Aus den Prozentangaben errechnet sich eine Summenformel von $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$. Hierbei, sowie bei den weiteren Summenformeln in diesem Abschnitt, wurde stets auf $\Sigma\text{ME} = 5$ normiert.

(II) Ein weiteres Produkt (+ VG3), das lediglich eineinhalb Tage extrahiert worden ist, enthält 21,9% Chrom, 38,3% Mangan, 31,6% Sauerstoff und 8,0% Wasser (Tabelle 3.1.3). Daraus errechnet sich eine Summenformel von $\text{Cr}_{1,88}\text{Mn}_{3,12}\text{O}_{8,83} \cdot 1,99\text{H}_2\text{O}$.

(III) Ein drittes Produkt (+ VG4), das 24 Stunden extrahiert wurde, enthält 20,8% Chrom, 37,5% Mangan, 30,5% Sauer-

Tabelle 3.1.2: Ergebnisse der Analysen an $\text{Cr}_{1,95}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{5,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2).

Ew. [mg]	Chrom [mg]	Chrom [%]	Mangan [mg]	Mangan [%]	Sauerstoff* [mg _a] [mg _g] [%]	Wasser [mg] [%]
59,75	13,36	22,4	22,13	37,0		
55,48	12,66	22,8	20,40	36,8		
42,75					4,66 13,72 32,1	
53,07						4,35 8,2
∅	22,6		36,9		32,1	8,2
						Σ% = 99,8

Tabelle 3.1.3: Ergebnisse der Analysen an $\text{Cr}_{1,88}\text{Mn}_{3,12}\text{O}_{5,83} \cdot 1,99\text{H}_2\text{O}$ (VG3).

Ew. [mg]	Chrom [mg]	Chrom [%]	Mangan [mg]	Mangan [%]	Sauerstoff* [mg _a] [mg _g] [%]	Wasser [mg] [%]
50,88	11,35	22,3	19,62	38,6		
53,01	11,47	21,6	20,33	38,3		
52,23	11,35	21,7	19,89	38,1		
52,23					5,26 16,34 31,3	
53,35					5,70 17,05 32,0	
62,31						4,99 8,0
∅	21,9		38,3		31,6	8,0
						Σ% = 99,8

*) nach der BUNSEN-RUPP-Methode [22].

Tabelle 3.1.4: Ergebnisse der Analysen an $\text{Cr}_{1,85}\text{Mn}_{3,15}\text{O}_{8,82} \cdot 3,04\text{H}_2\text{O}$ (VG₄).

F.w. [mg]	Chrom		Mangan		Sauerstoff*		Wasser	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg _a]	[mg _g]	[mg]	[%]
53,13	10,96	20,6	19,91	37,5	4,16 5,16	12,67 15,69	7,43	11,8
56,64	11,85	20,9	21,21	37,4				
41,52								
51,39								
62,72								
∅		20,8		37,5				Σ% = 100,6

*) nach der BUNSEN-RUPP-Methode {22}.

stoff und 11,8% Wasser (Σ% = 100,6) (Tabelle 3.1.4).

Hieraus errechnet sich eine Summenformel von



Von diesen Proben wurden ebenfalls reflexfreie Röntgenaufnahmen erhalten.

3.1.4 Thermischer Abbau von Chrommanganoxidhydrat

Es wurden an den drei extrahierten Chrommanganoxidhydraten (Abschnitt 3.1.3) Untersuchungen zu deren thermischer Beständigkeit durchgeführt. Hierzu wurden die Proben einerseits in dem Simultanthermoanalysengerät (STA, vgl. Abschnitt 2.3) untersucht, wodurch sie in kurzer Zeit (Heizrate 300 K/h) auf hohe Temperaturen aufgeheizt und die Gewichtsänderungen simultan registriert wurden; andererseits wurden Proben in einem Ofen langsam aufgeheizt und über längere

Zeit getempert. Die Effekte wurden dann durch spätere Analysen ermittelt.

3.1.4.1 Untersuchungen an $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2)

51,70 mg von $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2) wurden in einen Korundtiegel eingewogen und in der STA-Apparatur mit 5 K/min aufgeheizt. Die Messung erfolgte unter leicht strömendem Sauerstoff. Bereits bei 385 K begann eine Gewichtsabnahme, die dann bei etwa 620 K nur noch sehr schwach war. Ab 648 K war wieder ein Anstieg der Gewichtsabnahme zu verzeichnen, die bei 861 K ihr Maximum (Wendepunkt der Kurve) hatte. Beim Abkühlen wurden vier thermoanalytische Effekte beobachtet, die alle exotherm waren und bei 983, 918, 866 und 822 K auftraten. Bis

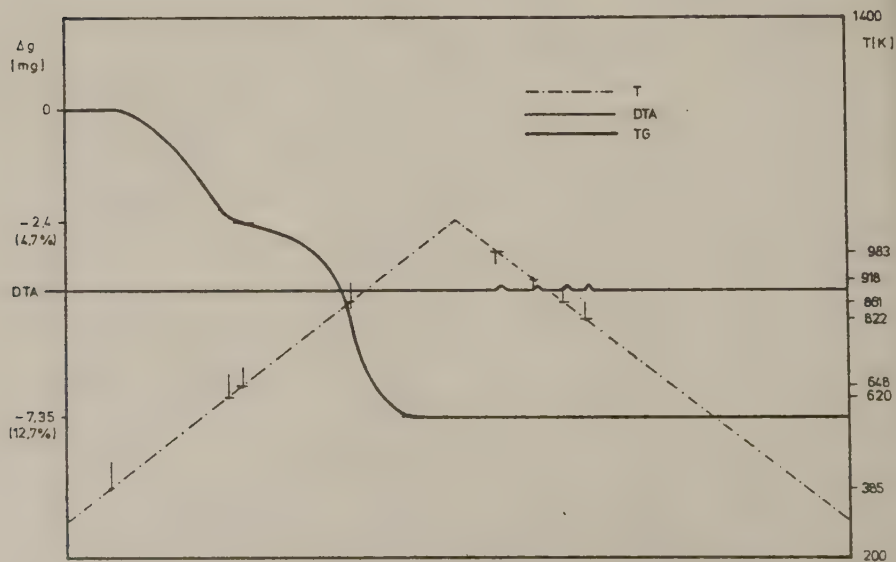


Abbildung 3.1.2: Schematisches Diagramm der DTA/TG-Kurven des STA-Experiments an $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2).

Tabelle 3.1.5: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme STA-Produkts von $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ {VG2(STA)}.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Spinell: kubisch, $a = 847 \pm 2$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$, $Z = 8$

Partreidigkeit: kubisch, $a = 938 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Ia}3 - \text{T}_h^7$,
 $Z = 16$; Lit: $a = 944,1$ pm {28}

$\sin^2\theta_o$	I_o	Spinell			Partreidigkeit		
		hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ	hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ
2466	4	1 1 1	2480	-14			
4040	2				2 1 1	4044	-4
6618	6	2 2 0	6614	+4			
8085	8				2 2 2	8088	-3
9091	10	3 1 1	9094	-3			
9902	1	2 2 2	9920	-18			
10770	2				4 0 0	10784	-14
13236	4	4 0 0	13227	+9			
14824	1				3 3 2	14827	-3
17525	1				4 3 1	17523	+2
19858	1	4 2 2	19841	+17			
21622	5				4 4 0	21567	+55
22396	7	511 / 333	22321	+75			
26507	8	4 4 0	25454	+53			
29659	2				6 2 2	29655	+4
35557	1	5 3 3	35548	+9			

Tabelle 3.1.6: Ergebnisse einer Chrom- und Manganbestimmung an " $\text{CrMn}_{1,53}\text{O}_{4,01}$ " {VG2(STA)}.

Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
33,41	8,63	25,8	13,98	41,8

Für das Ausgangsprodukt des STA-Experiments ist die Summenformel $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ ermittelt worden. Dem entspricht eine Molmasse von 451,15 g/Mol. Bei dem beschriebenen STA-Experiment ist die Probe um 12,7% leichter geworden. Da davon auszugehen ist, daß von der Probe nur Sauerstoff und Wasser abgegeben wurde, muß dem Endprodukt die Bruttoformel $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{7,81}$ oder -normiert auf Cr - $\text{CrMn}_{1,55}\text{O}_{3,98}$ zugeschrieben werden, was sich auch mit den Analysenwerten deckt.

Würde bei einem thermischen Abbau von $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2) zunächst nur das Wasser entfernt, so würde dadurch ein Gewichtsverlust von 8,2% zu beobachten sein. Die weitere Zersetzung unter Sauerstoffabgabe zu " $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{7,81}$ " würde weitere 4,6% Gewichtsverlust bedeuten. Bei der ersten Stufe des STA-Experiments sind aber lediglich 4,7% Gewichtsabnahme (1,18 Mole Wasser) beobachtet worden, was darauf hindeutet, daß die restliche Abgabe des Wassers bei gleichzeitigem Abbau von Sauerstoff aus der Probe erfolgt oder daß noch Wasser in der Probe verblieben ist.

Für ein weiteres Thermoexperiment wurden etwa 10 g von $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2) in ein Korundbömbchen gefüllt, dieses mit einem Korundstopfen locker verschlossen und sechs Tage bei 770 K in einem HERAEUS-Ofen getempert. Danach war das Bömbchen an dem Deckel und der Innenwand gelb gefärbt. Die Probe selber war von braunvioletter Farbe, wobei der äußere Rand der Substanz nahezu schwarz war.

Die Substanz enthielt ebenfalls noch Chromat, das durch Waschen mit VE-Wasser aus der Probe entfernt werden konnte.

Vor dem Waschen wurden 26,0% Chrom und 42,8% Mangan bestimmt, was in etwa dem Analysenergebnis des STA-Experiments entspricht. Nach dem Waschen betrug der Chromgehalt immer noch 26,0%, der Mangangehalt erhöhte sich aber auf 44,6% (Tabelle 3.1.7). Nimmt man für die beiden Substanzen an, daß der Rest

Tabelle 3.1.7: Ergebnisse von Chrom- und Manganbestimmungen des bei 770 K getemperten $\text{Cr}_{1,36}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_{3,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ {VG2(770 K)}.				
Ew. [mg]	Chrom [mg] [%]		Mangan [mg] [%]	
ungewaschen				
54,87	14,22	25,9	23,45	42,7
50,64	13,26	26,2	21,73	42,9
Ø		26,0		42,8
gewaschen				
53,77	13,97	26,0	23,99	44,6

auf 100% Sauerstoff ist, und normiert auf O_4 , so erhält man für das ungewaschene Produkt die Bruttoformel $\text{Cr}_{1,03}\text{Mn}_{1,60}\text{O}_4$ ($\Sigma\text{ME} = 1,63$) und für das gewaschene Produkt die Formel $\text{Cr}_{1,09}\text{Mn}_{1,77}\text{O}_4$ ($\Sigma\text{ME} = 1,86$). Das Waschen schlägt sich also in dem Analysenergebnis nieder: Zum einen erhöht sich das Cr/Mn-Verhältnis von 1,56 auf 1,62, zum anderen erniedrigt sich der "Oxidationsgrad" der Substanz, da in dem "Sauerstoffgehalt" der ungewaschenen Substanz auch der Kationenanteil des Chroms steckt.

Die GUINIER-Aufnahme ist für beide Präparate gleich und läßt sich tetragonal mit den Gitterkonstanten $a = 594,6 \pm 0,2$, $c = 865,2 \pm 0,4$ pm, $c/a = 1,455$ indizieren (Tabelle 3.1.8 und Abbildung 3.1.3).

Tabelle 3.1.8: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des bei 770 K getemperten $\text{Cr}_{1,95}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ {VG2(770 K)}.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

tetragonaler Spinell, $a = 594,6 \pm 0,2$, $c = 865,2 \pm 0,4$ pm, $c/a = 1,455$, $\text{RG} = \text{I4}_1/\text{amd} - \text{D}_{4h}^{19}$

Lit: $a = 590,8$, $c = 875,2$ pm, $c/a = 1,481$ {40}

$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
2452	3	1 0 1	2470	-18
6526	5	1 1 2	6525	+1
8829	3	1 0 3	8811	+18
9151	10	2 1 1	9182	-31
9858	2	2 0 2	9882	-24
13392	1	2 2 0	13423	-31
22646	3	3 2 1	22606	+40
26100	8	2 2 4	26104	-4
35658	<1	4 1 3	35657	+1

3.1.4.2 Untersuchungen an $\text{Cr}_{1,88}\text{Mn}_{3,12}\text{O}_{8,83} \cdot 1,99\text{H}_2\text{O}$ (VG3)

21,8 g von $\text{Cr}_{1,88}\text{Mn}_{3,12}\text{O}_{8,83} \cdot 1,99\text{H}_2\text{O}$ (VG3) wurden in einen Korundtiegel gefüllt und zwei Tage bei 1070 K getempert. Das Produkt {+VG3(1070 K)} war braun. Es wurde eine Gewichtsabnahme von 3,19 g ($\hat{=}$ -14,6%) beobachtet.

Die GUINIER-Aufnahme dieses Abbauproduktes (Abbildung 3.1.4) ließ sich zweiphasig als nahezu gleichteiliges Gemisch aus kubi-

I/I_{max}

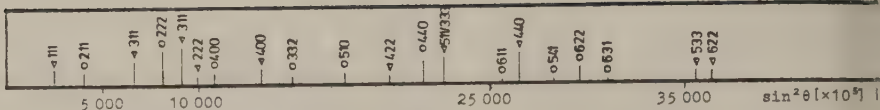


Abbildung 3.1.4: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß einer GUINIER-Aufnahme der Probe $\text{Cr}_{1.10}\text{Mn}_{0.80}\text{O}_4$ (VG3(1070 K)); zur Kennzeichnung der Reflexe vgl. Abbildung 3.1.3.

Tabelle 3.1.9: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme von $\text{Cr}_{1.10}\text{Mn}_{0.80}\text{O}_4$ {VG3(1070 K)}.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Spinell: kubisch, $a = 846,6 \pm 0,4$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - 0_7^7$, $Z = 8$

Partreidigkeit: kubisch, $a = 938,0 \pm 0,7$ pm, $\text{RG} = \text{Ia}3 - \text{T}_h^7$, $Z = 16$; Lit: $a = 944,1$ pm [28]

$\sin^2\theta_o$ I_o		Spinell			Partreidigkeit		
		h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
2482	4	1 1 1	2483	-1			
4047	3				2 1 1	4046	+1
6631	6	2 2 0	6623	+8			
8083	9				2 2 2	8092	-9
9102	10	3 1 1	9106	-4			
9932	2	2 2 2	9934	-2			
10774	3				4 0 0	10790	-16
13248	4	4 0 0	13245	+3			
14836	2				3 3 2	14836	0
17539	3				5 1 0	17534	+5
19865	2	4 2 2	19868	-3			
21571	6				4 4 0	21580	-9
22352	7	5 1 1 / 3 3 3	22351	+1			
25636	1				6 1 1	25626	+10
26499	8	4 4 0	26491	+8			
28325	1				5 4 1	28323	+2
29643	4				6 2 2	29672	-29
31050	1				6 3 1	31021	+29
35599	3	5 3 3	35597	+2			
36417	3	6 2 2	36425	-8			

chem Spinell mit der Gitterkonstante $a = 846,6 \pm 0,4$ pm und Part-
reidgeit mit der Gitterkonstante $a = 938,0 \pm 0,7$ pm indizieren
(Tabelle 3.1.9).

Eine Chrom-, Mangan- und Sauerstoffbestimmung an der Probe
VG3(1070 K) ergab folgende Gehalte: Chrom: 25,2%, Mangan: 43,8%,
Sauerstoff: 28,3%, $\Sigma\% = 97,3$ (Tabelle 3.1.10). Auf O_4 normiert
ergibt sich daraus eine Bruttoformel von $Cr_{1,10}Mn_{1,80}O_4$ ($\Sigma ME =$
2,9).

Tabelle 3.1.10: Ergebnisse von Chrom-, Mangan- und Sauer-
stoffbestimmungen an $Cr_{1,10}Mn_{1,80}O_4$ {VG3(1070 K)}.

Ew. [mg]	Chrom		Mangan		Sauerstoff*		
	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg _a]	[mg _g]	[%]
52,34	13,26	25,3	22,93	43,8			
53,69	13,47	25,1	23,52	43,8			
Ø		25,2		43,8			
62,15							
Σ%					4,27 17,60 28,3		
					97,3		
*) nach der NOVAK-POLLERT-Methode {23}.							

3.1.5 Langzeittemperversuche

Die Untersuchung des thermischen Abbaus der wasserhaltigen
Chrom(III)-mangan(IV)-oxide hatte gezeigt, daß bei 648 K eine
zweite Zersetzungsstufe dieser Verbindung beginnt. Bei dieser
Temperatur wird die Abspaltung von Sauerstoff aus der Verbindung
vermutet. Versucht man durch Tempern zu kristallinem oder wenig-

stens geordneterem Material zu kommen, so ist es am günstigsten, die Proben knapp unterhalb von Schmelz-, Sublimations-, Umwandlungs- oder Zersetzungstemperaturen zu halten, da hier die Mobilität der Gitterbausteine groß ist, aber nicht so groß, daß der Verband zu Gunsten einer neuen Anordnung zerstört wird. Die Proben für die Temperexperimente wurden unter Luft oder Sauerstoff in Quarz- oder Duranglasampullen abgeschmolzen und bei 550 K aufrecht stehend in einem Röhrenofen getempert.

3.1.5.1 Tempern von "Ausgangsgemischen" (+ VG5)

Es wurden mehrmals 25 bis 30 g des "Ausgangsgemisches" (vgl. Abschnitt 3.1.2) unter Luft in etwa 60 bis 90 cm langen Quarzampullen abgeschmolzen, in einen aufrecht stehenden Röhrenofen gestellt und mit Asbestschnur und -stücken thermisch isoliert. Die Ampullen ragten hierbei etwa 30 bis 60 cm über den Ofenrand hinaus. Der Ofen wurde auf 550 K aufgeheizt. Als er ca. 400 K erreicht hatte, siedete in dem unteren Teil der Ampulle Wasser, das in der kühleren Spitze wieder kondensierte, so daß sich ein Rückfluß einstellte.

Alle Ampullen wurden jeweils nach acht Wochen dem Ofen entnommen und abkühlen gelassen. Als sie Raumtemperatur erreicht hatten, wurde mit einer Nygonschleifscheibe eine Öffnung in die Abschmelzstelle gefräst. Beim Durchtrennen der Wand baute sich ein im Inneren der Ampulle befindlicher Überdruck ab. Die Ampullen wurden dann oberhalb der Substanz aufgeschnitten und der Inhalt {+ VG5(a - c)} aus der Ampulle herausgeklopft. Er war hauptsächlich an dem oberen Ende fest verbacken. Die Substanz war grau, wobei farblose Kristalle beobachtet werden konn-

ten. Beim Übergießen mit Wasser war eine geringe Gelbfärbung der Flüssigkeit festzustellen. Messungen an einer Probe ergaben, daß nur wenig Chromat abgegeben wurde. Bei 5 623,23 mg, die 31 mal mit je 10 cm³ Wasser digeriert wurden, konnten lediglich 2,1% des Chromgehaltes als Chromat entfernt werden.

Bei allen Proben betrug das Cr/Mn-Verhältnis nach dem Auswaschen etwa 1 : 1 (Tabelle 3.1.11). Allerdings unterschieden sich die GUINIER-Aufnahmen (Abbildung 3.1.5) und das thermische Verhalten stark von einander. Die Proben wurden flammenphotometrisch auf Natrium hin untersucht. Eine kräftige gelbe Flamme,

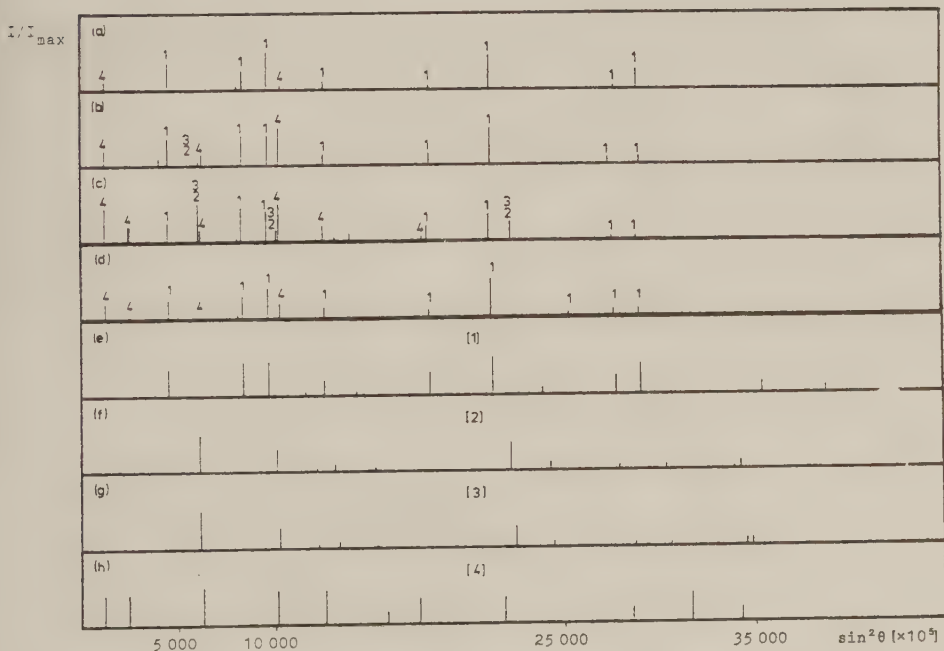


Abbildung 3.1.5: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der Proben aus den Langzeittemperversuchen {VG5a (a) bis VG5c (c)}, eines STA-Produktes davon {VG5c(STA) (d)} sowie der Referenzsubstanzen Cr_2O_3 (e), CrO_2 (f), $\beta\text{-MnO}_2$ (g) und $\alpha\text{-MnO}_2$ (h).

Tabelle 3.1.11: Chrom- und Mangangehalte der getemperten Ausgangsgemische {VG5(a - c)} sowie deren thermischer Abbauprodukte.

Ew. [mg]	Chrom [mg] [%]		Mangan [mg] [%]		Atomverhältnis Cr : Mn
- a -					
34,18	10,15	29,7	9,88	28,9	
81,96	24,99	30,5	25,48	31,1	
49,84	15,61	31,3	15,22	30,5	
50,41	14,99	29,7	15,58	30,9	
Ø		30,5		30,4	1 : 0,95
- b -					
51,27	14,96	29,2	16,47	32,1	1 : 1,04
- c -					
52,93	16,59	31,3	16,30	30,8	
51,90	15,94	30,7	15,69	30,2	
Ø		31,0		30,5	1 : 0,93
- a(STA) -					
49,52	15,97	32,2	16,35	33,0	
25,15	8,77	34,9	8,22	32,7	
Ø		33,5		32,8	1 : 0,93
- c(STA I) -					
44,77	14,96	33,4	16,53	36,9	1 : 1,05
- c(STA II) -					
33,90	11,11	32,8	10,06	29,7	1 : 0,86

die etwa 30 bis 90 Sekunden lang anhielt, ließ darauf schließen, daß in diesen Proben Natrium fest eingebaut ist.

Aus den GUINIER-Aufnahmen konnte auf das Vorliegen von Cr_2O_3 und $\text{CrO}_2/\beta\text{-MnO}_2$ geschlossen werden. Die beiden letzteren kristallisieren mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten im Rutil-Typ {28,41}. Zudem waren weitere Reflexe vorhanden, die starke Ähnlichkeit mit einem von FEITKNECHT & MARTI {42} publizierten $\alpha\text{-MnO}_2$ haben. Die Abbildung 3.1.5 zeigt eine Auftragung der geschätzten Intensitäten der Langzeitpräparate VG5 gegen die $\sin^2\theta$ -Werte sowie die entsprechende Auftragungen für Cr_2O_3 , CrO_2 , $\beta\text{-MnO}_2$ und $\alpha\text{-MnO}_2$.

Ein STA-Experiment (Medium: Luft, Aufheizrate: 5 K/min) an 87,83 mg des Präparats VG5a zeigte Folgendes: Die Zersetzung

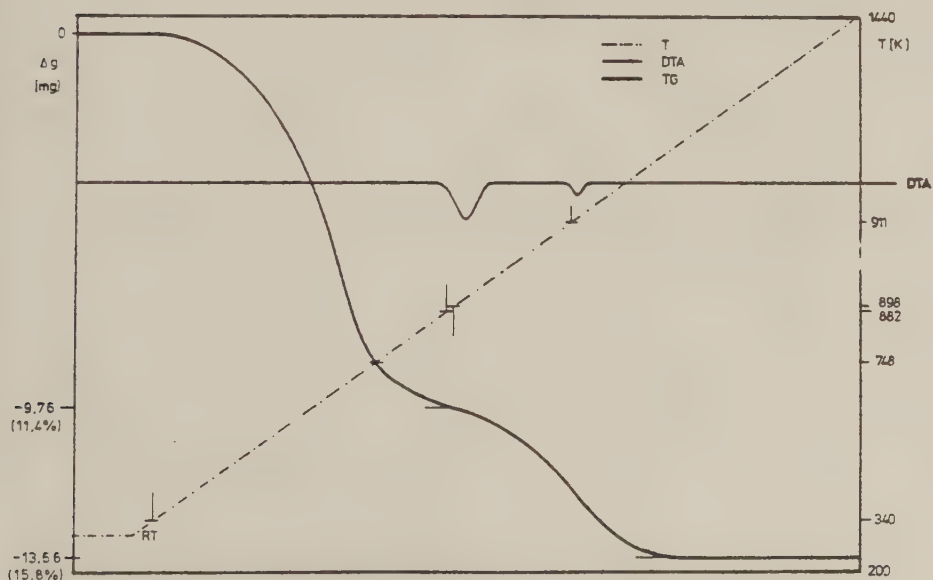


Abbildung 3.1.6: Schematisches Diagramm der DTA/TG-Kurven des STA-Experiments an einer Probe des Langzeitemperversuchs (VG5a).

der Substanz beginnt bereits bei 340 K. Bei 748 K wird die Abbaugeschwindigkeit langsamer, um bei 898 K wieder stärker zu werden. Der Übergang ist mit einem starken (882 K) und einem schwachen (911 K) endothermen Effekt verbunden. Bis zu dieser Temperatur hat die Substanz 9,76 mg ($\hat{=}$ -11,4%) Gewicht verloren. Danach wird nochmals ein Abbau der Substanz um 3,9 mg ($\hat{=}$ -4,4%) beobachtet. Es wurde bis 1440 K aufgeheizt (Abbildung 3.1.6). Der Tiegel war innen durch Chromatbildung gelb gefärbt. Eine Analyse des braunen Endproduktes ergab 33,5% Chrom und 32,8% Mangan (Tabelle 3.1.11). Die GUINIER-Aufnahme zeigte ausschließ-

Tabelle 3.1.12: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahmen der STA-Produkte der Langzeittemperversuche {VG5a(STA) und VG5c(STA I)}.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

(a): Spinell, kubisch, $a = 845,2 \pm 0,6$ pm

(c): Spinell, kubisch, $a = 845,3 \pm 0,4$ pm

Lit: $a = 845,5$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$ {43}

h k l	(a)				(c)			
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2490	2	2491	+1	2493	3	2491	+2
2 2 0	6648	5	6644	+4	6642	5	6643	-1
3 1 1	9121	10	9135	-14	9122	10	9134	-12
2 2 2	9964	1	9966	-2	9963	1	9964	-1
4 0 0	13283	4	13288	-5	13281	4	13285	-4
4 2 2	19922	2	19931	-9	19919	2	19928	-9
511 / 333	22414	7	22423	-9	22429	7	22419	+10
4 4 0	26583	8	26575	+8	26583	8	26571	+12
5 3 3	35753	2	35710	+43	35726	1	35705	+21
6 2 2	36574	1	36541	+33				
4 4 4	39882	1	39863	+19				

lich Reflexe eines kubischen Spinells mit einer Gitterkonstante von $a = 845,2 \pm 0,6$ pm {Tabelle 3.1.12(a) und Abbildung 3.1.8}.

Bei dem Präparat VG5c wurde ein völlig anderes Bild beobachtet. 101,39 mg davon wurden in der STA-Apparatur unter Sauerstoff mit 5 K/min aufgeheizt. Der Beginn der Zersetzung wurde bei dieser Probe erst bei 776 K beobachtet. Ab 888 K wurde die Gewichtsabnahme schwächer, um bei 969 K wieder stärker zu werden. Aus dem Schreiberprotokoll konnte eine Gewichts-differenz von -3,7 mg ($\hat{=}$ -3,6%) bis zu dieser Temperatur entnommen werden. Bei 1029 K war ein Knick in der Gewichtskurve zu sehen. Es wurde bis 1184 K aufgeheizt. Thermoanalytische Effekte konnten nicht beobachtet werden. Insgesamt ergab sich ein Gewichtsverlust von 8,75 mg ($\hat{=}$ -8,6%) (Abbildung 3.1.7).

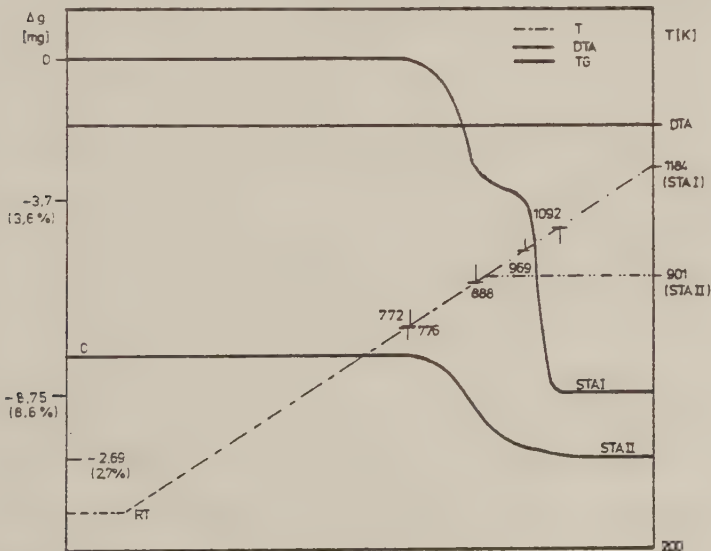


Abbildung 3.1.7: Schematisches Diagramm der DTA/TG-Kurven der STA-Experimente an einer Probe des Langzeittemperversuchs (VG5c).

Die Probe war dunkelbraun. Hinweise auf Chromatbildung waren nicht vorhanden. Eine Chrom- und Mangananalyse ergab 33,4% (34,8%) Chrom und 36,9% (36,7%) Mangan (Tabelle 3.1.11). Die Zahlen in Klammern geben den errechneten Chrom- und Mangan-gehalt für $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ an. Die GUINIER-Aufnahme zeigt wie bei dem vorherigen STA-Experiment ausschließlich Reflexe eines kubischen Spinells mit der Gitterkonstante $a = 845,3 \pm 0,4$ pm (Tabelle 3.1.12(c) und Abbildung 3.1.8).

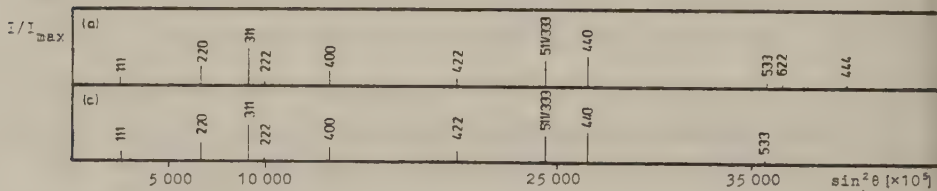


Abbildung 3.1.8: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der Proben VG5a(STA) (a) und VG5c(STA I) (c).

In einem dritten STA-Experiment wurden 98,98 mg des Präparates VG5c lediglich bis 901 K unter strömendem Sauerstoff aufgeheizt, um die erste Stufe der Zersetzung abzufangen. Es trat wieder eine Gewichtsabnahme oberhalb 772 K auf, die sich über das Ende des Aufheizens hinaus fortsetzte. Nachdem anhand des Schreiberprotokolls Gewichtskonstanz festgestellt werden konnte, wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Insgesamt gingen 2,69 mg ($\hat{=}$ -2,7%) Gewicht verloren, DTA-Effekte konnten keine beobachtet werden (Abbildung 3.1.7).

Eine Analyse der schwarzen Substanz {VG5c(STA II)} ergab 32,7% Chrom und 29,9% Mangan (Tabelle 3.1.11). Die GUINIER-Auf-

nahme zeigte, daß der $\text{CrO}_2/\beta\text{-MnO}_2$ -Anteil vollständig verschwunden ist. Es wurden lediglich die Reflexe von Cr_2O_3 und der manganhaltigen Substanz (" $\alpha\text{-MnO}_2$ ") beobachtet. Das Strichdiagramm dieser Substanz ist ebenfalls in Abbildung 3.1.5 (S. 55) enthalten.

3.1.5.2 Darstellung von mikrokristallinem $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cr}_2\text{Mn}_3)(\text{O}_8(\text{OH})_2)$ und $\text{Na}_{2-x}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_8(\text{O}_8\text{OH})_{16}$

Um zu überprüfen, ob der im vorherigen Abschnitt beschriebene heterogene Zerfall des wasserhaltigen Chrommanganoxids beim Tempern reproduzierbar ist, wurden drei Systeme untersucht:

- (A) $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2);
- (B) Eine Mischung von Manganchlorid und Natriumchromat, die nacheinander in einer Umfüllapparatur im Vakuum getrocknet und dann innig miteinander vermischt wurden. Hierbei lag das Chromat im Überschuß vor;
- (C) $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden im molaren Verhältnis 1 : 1 miteinander vermischt, bei 520 K getempert und zwölf Stunden im Vakuum bei 372 K nachgetrocknet.

Alle Substanzen wurden in einer Umfüllapparatur unter Sauerstoff in ca. 8 cm lange Duranglasampullen abgeschmolzen und in einem aufrecht stehenden Röhrenofen acht Wochen bei 653 K getempert.

Die Proben waren danach schwarz. Die Festkörper in den Ampullen (B) ($\rightarrow$ VG7) und (C) ($\rightarrow$ VG8) waren stark verbacken. Bei der Ampulle (A) ($\rightarrow$ VG6) waren im oberen Teil der Ampulle weiße Flitter zu bemerken, die von einer Reaktion des Wassers mit der Glaswandung herrühren.

Ein Teil der Substanzen VG7 und VG8 wurden mit VE-Wasser gewaschen. Das Waschwasser der Probe VG7 (B) war durch den Chromatüberschuß gelb gefärbt. Die Waschwässer beider Substanzen wurden mit HNO_3 angesäuert und Silbernitrat hinzugegeben. Bei der Probe VG7 fiel zunächst rotes Silberchromat aus, das sich aber sofort zu weißem Silberchlorid umsetzte. Das Chromat konnte dann mit Bleisalzen ausgefällt werden. Bei der Probe VG8 (C)

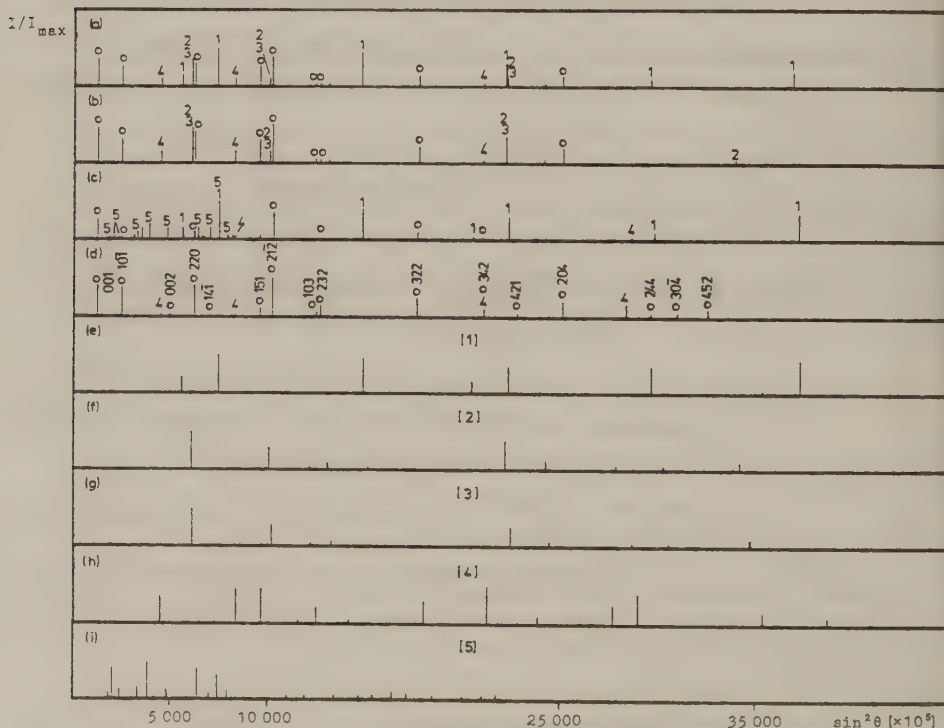


Abbildung 3.1.9: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der Präparate aus Abschnitt 3.1.5.2, bei denen natriumhaltige Chrommanganoxidhydrate erhalten wurden {VG8 (a), VG8(H_2O) (b), VG7 (c) und VG7(H_2O) (d)}, sowie der Referenzsubstanzen NaCl (e), CrO_2 (f), $\beta\text{-MnO}_2$ (g), Cr_2O_3 (h) und $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (i); die Kreise (o) kennzeichnen die Reflexe, die dem natriumhaltigen Chrommanganoxidhydrat zugeordnet werden können.

war nur eine Silberchloridbildung feststellbar.

Die GUINIER-Aufnahmen der Präparate VG7 und VG8 zeigen die Reflexe von NaCl , Cr_2O_3 , $\text{CrO}_2/\beta\text{-MnO}_2$ und der $\alpha\text{-MnO}_2$ ähnlichen Substanz. Bei VG7 konnten auch Reflexe von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden. Die Abbildung 3.1.9 zeigt die Strichdiagramme der ungewaschenen und gewaschenen Proben sowie der Referenzsubstanzen.

Von den beiden gewaschenen Proben $\{\text{VG7}(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{VG8}(\text{H}_2\text{O})\}$ wurde der Chrom- und Mangangehalt bestimmt (Tabelle 3.1.13). Bei der Probe $\text{VG7}(\text{H}_2\text{O})$ kann die erstaunliche Feststellung gemacht werden, daß trotz des hohen Chromatüberschusses beim Edukt anteilsweise mehr Mangan in dem Produkt vorhanden ist, als bei der Probe $\text{VG8}(\text{H}_2\text{O})$.

Tabelle 3.1.13: Chrom- und Mangangehalte der mit Wasser gewaschenen Langzeittemperversuche VG7 und VG8.

Ew. [mg]	Chrom [mg]	Chrom [%]	Mangan [mg]	Mangan [%]	Atomverhältnis Cr : Mn
- $\text{VG7}(\text{H}_2\text{O})$ -					
22,07	5,34	24,2	7,59	34,4	1 : 1,35
- $\text{VG8}(\text{H}_2\text{O})$ -					
45,86	13,94	30,4	13,70	29,9	1 : 0,94
45,86	13,74	30,0	13,83	30,1	
Ø		30,2		30,0	

Tabelle 3.1.14: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des natriumhaltigen Chrommanganoxidhydrats $\{VG7(H_2O)\}$.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Oxidhydrat: monoklin, $a = 682,8 \pm 0,5$, $b = 1444,1 \pm 0,4$,
 $c = 690,6 \pm 0,5$ pm, $\beta = 90^\circ 34,2 \pm 0,2'$, $V = 410,3$ cm³/Mol

Chromsesquioxid: trigonal, R-zentriert, $a = 500 \pm 1$,
 $c = 1355 \pm 9$ pm, $c/a = 2,71$, $Z = 6$
 rhomboedrisch-primitiv, $a = 536$ pm, $\alpha = 55^\circ 35'$, $Z = 2$
 $RG = R\bar{3}m - D_{6h}^3$

Lit: $a_{rh} = 535,07 \pm 0,01$ pm, $\alpha = 55^\circ 6,20'$ {28}

		Oxidhydrat				Chromsesquioxid			
$\sin^2\theta_o$	I_o	h	k	l	$\sin^2\theta_c$	Δ	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
1232	8	0	0	1	1244	-12	0 1 2	4460	+37
2469	7	1	0	-1	2492	-23			
4497	1								
4998	1	0	0	2	4977	+21			
6232	8	2	2	0	6228	+4			
7030	<1	1	4	-1	7044	-14	1 0 4	8340	-32
8308	1								
9652	2	1	5	1	9654	-2			
10242	10	2	1	-2	10251	-9			
12545	1	1	0	3	12545	0			
12733	3	2	3	2	12728	+5	1 1 6	21140	+10
17700	5	3	2	2	17718	-18			
21150	2	3	4	2	21132	+18			
22840	1	4	2	1	22843	-3			
25196	4	2	0	4	25197	-1			
28502	3						3 0 0	28506	-4
29743	1	2	4	4	29749	-6			
31063	1	3	0	-4	31058	+5			
32655	2	4	5	2	32650	+5			

Bei beiden Proben konnte flammenphotometrisch Natrium nachgewiesen werden. Die Beobachtungen sind mit denen vergleichbar, die bei den Proben der Langzeittemperversuche VG5 gemacht wurden.

Die GUINIER-Aufnahme der Probe VG7(H_2O) zeigt neben wenigen schwachen Cr_2O_3 -Reflexen nur noch solche, die der $\alpha\text{-MnO}_2$ ähnlichen Substanz zugeordnet wurden (Abbildung 3.1.9). Da hierbei sehr viel mehr Reflexe zur Verfügung standen, konnte die Substanz monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 682,8 \pm 0,5$, $b = 1444,1 \pm 0,4$, $c = 690,6 \pm 0,5$ pm, $\beta = 90^\circ 34,2 \pm 0,2'$ indiziert werden (Tabelle 3.1.14).

Eine GUINIER-Aufnahme der Probe VG6 (A) zeigt zwar Ähnlichkeiten mit den bekannten Braunsteinvarianten (Abbildung 3.1.11), dennoch konnte eine Zuordnung des gefundenen Reflexmusters zunächst nicht getroffen werden. Da die Aufnahme sehr breite Reflexe aufweist (Abbildung 3.1.10), war eine Auswertung erst möglich, als die Reflexe photometriert wurden. Die Reflexe waren teils symmetrisch, teils asymmetrisch verbreitert (Abbildung 3.1.12). Für die endgültige Auswertung wurden die Peakmaxima verwendet. Die so bestimmten $\sin^2\theta$ -Werte konnten

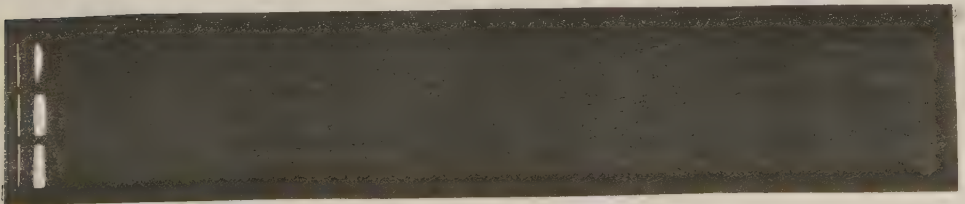


Abbildung 3.1.10: GUINIER-Aufnahme von Chrommanganoxidhydrat (VG6).

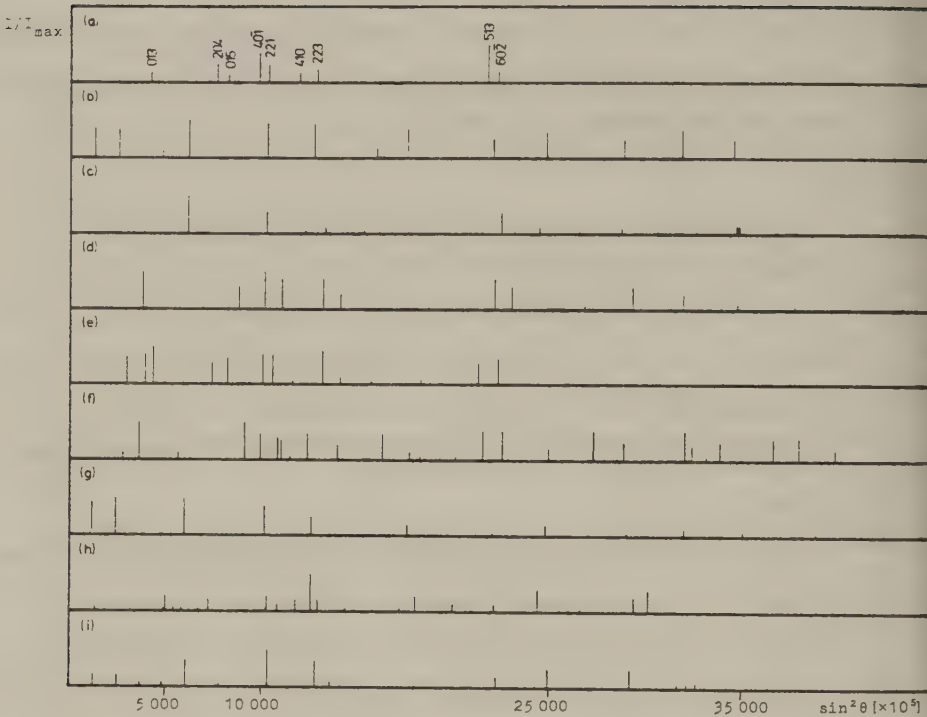


Abbildung 3.1.11: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß der oben abgebildeten GUINIER-Aufnahme von Chrommanganoxidhydrat (VG6) (a) sowie von α - MnO_2 (b), β - MnO_2 (Pyrolusit) (c), γ - MnO_2 (d) {44}, ϵ - MnO_2 (e) {45}, Ramsdellit (f) {46}, Kryptomelan (g) {46}, Psilomelan (h) {46} und einem Mineral von Buchan, Victoria, der Zusammensetzung $(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot x\text{MnO}_2 \cdot y(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3 \cdot z\text{MnO}$ (i) {47}.

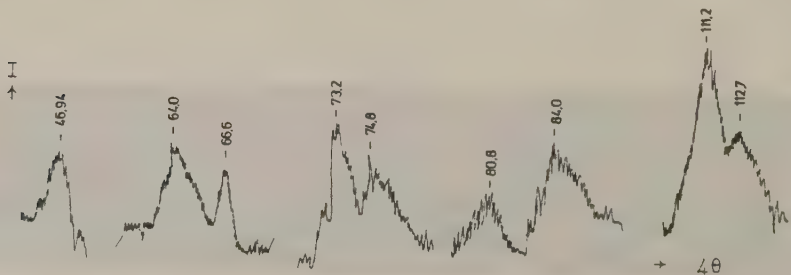


Abbildung 3.1.12: Darstellung der photometrischen Auswertung der GUINIER-Aufnahme (Abbildung 3.1.10) von Chrommanganoxidhydrat (VG6).

ebenfalls monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 980,6 \pm 0,3$, $b = 571 \pm 1$, $c = 1540,5 \pm 0,4$ pm, $\beta = 98^\circ 46,4 \pm 0,2'$ indiziert werden (Tabelle 3.1.15).

Tabelle 3.1.15: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme von Chrommanganoxidhydrat (VG6).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

monoklin, $a = 980,6 \pm 0,3$, $b = 571 \pm 1$, $c = 1540,5 \pm 0,4$ pm, $\beta = 98^\circ 46,4 \pm 0,2'$, $V = 514,1$ cm³/Mol

$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
4137	258	0 1 3	4120	+17
7598	451	2 0 4	7604	-6
8210	188	0 1 5	8215	-5
9859	727	4 0 -1	9872	-13
10279	462	2 2 1	10294	-15
11932	225	4 1 0	11923	+9
12843	336	2 2 3	12833	+10
21752	1000	5 1 3	21752	0
22294	296	6 0 -2	22291	+3

Bei der Probe VG6 wurde der Chrom-, Mangan-, Sauerstoff- und Wassergehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3.1.16 zusammengefaßt. Aus den erhaltenen Werten errechnet sich eine Summenformel (bezogen auf $\Sigma ME = 5$) von $Cr_{1,86}Mn_{3,14}O_{9,00} \cdot 2,07H_2O$ (Molmasse: 450,50 g/Mol). Zur Sicherheit wurde auch hier flammenphotometrisch auf die Anwesenheit von Natrium geprüft. Dieses konnte aber für die schwarze Substanz ausgeschlossen werden. Leichte Verunreinigungen an Natrium stammen aus dem anwesenden Silikatflittern.

Tabelle 3.1.16: Ergebnisse der Analysen an $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ (VG6).

EW. [mg]	Chrom [mg] [%]	Mangan [mg] [%]	Sauerstoff* [mg] [%]	Wasser [mg] [%]
47,84	10,29 21,5	18,31 38,3	1,56 5,73 32,0	1,90 8,3
17,93				
22,86				
∅	21,5	38,3	32,0	8,3
Σ% = 100,1				

*) nach der NOVAK-POLLERT-Methode {23}.

Die Probe VG6 ist schwarz und faserig und beim Verreiben schmierig. Die Dichte wurde pyknometrisch zu $3,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bestimmt.

$\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ (VG6) wurde ebenfalls mittels STA untersucht. Hierfür wurden 39,62 mg Substanz eingesetzt und zunächst mit 5 K/min in Sauerstoff bis auf 944 K aufgeheizt. Ab 799 K begann eine Gewichtsabnahme, die von einem endothermen Effekt bei 811 K begleitet wurde. Ab 877 K verringerte sich die Gewichtsabnahme, um bei 921 K wieder anzusteigen. Bis dahin gingen 3,6 mg ($\hat{=}$ -9,1%) Gewicht verloren. Das Ende des ersten Aufheizens führte zu einem Einschwenken der Gewichtskurve. Als diese nahezu konstant verlief, wurde weiter aufgeheizt. Mit dem Aufheizen begann auch wieder eine Gewichtsabnahme. Insgesamt gingen in der zweiten Stufe 2 mg ($\hat{=}$ -5,0%) Gewicht verloren (Abbildung 3.1.13).

Von der braunen Substanz {VG6(STA I)}, die nach der Messung

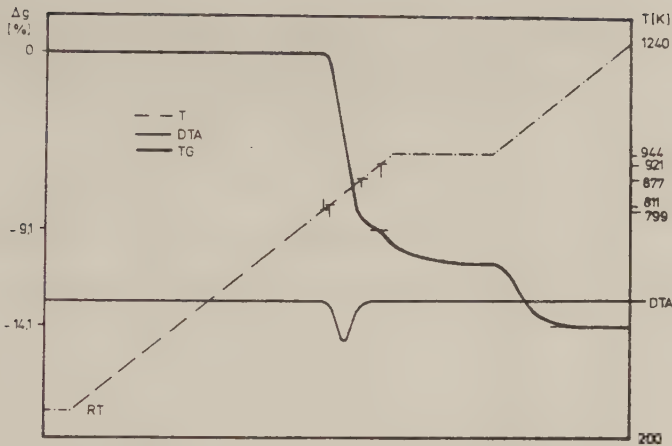


Abbildung 3.1.13: Schematisches Diagramm der DTA/TG-Kurven des vollständigen thermischen Abbaus (STA I) an $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ (VG6).

in dem Tiegel verblieben war, wurde eine GUINIER-Aufnahme angefertigt und der Chrom- und Mangangehalt bestimmt. Die GUINIER-Aufnahme zeigte neben den Reflexen des kubischen Spinells ($a = 846 \pm 1$ pm) den stärksten Reflex von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (Tabelle 3.1.17 und Abbildung 3.1.14). Die Analyse ergab 25,4% Chrom und 44,0%

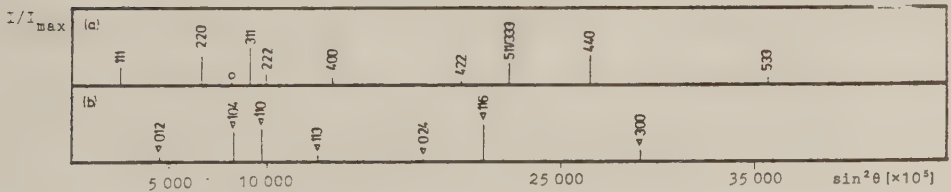


Abbildung 3.1.14: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen von Produkten aus STA-Experimenten an $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$: VG6(STA I) (a) und VG6(STA II) (b); der Kreis (o) kennzeichnet den stärksten Reflex von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, die Dreiecke (∇) jene Reflexe, die dem Cr_2O_3 zugeordnet werden können, die Reflexe des kubischen Spinells sind nicht gesondert gekennzeichnet.

Tabelle 3.1.17: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des Produktes aus dem vollständigen thermischen Abbau von $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ {VG6 (STA I)}.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Spinell, kubisch, $a = 846 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m}$
 $-\text{O}_h^7$, $Z = 8$

$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
2491	5	1 1 1	2487	+4
6635	7	2 2 0	6633	+2
8206	<1	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$		
9121	10	3 1 1	9120	+1
9945	3	2 2 2	9949	-4
13271	2	4 0 0	13266	+5
19896	1	4 2 2	19898	-2
22352	6	511 / 333	22386	-34
26489	8	4 4 0	26531	-42
35700	2	5 3 3	35651	+49

Mangan. Unter der Annahme, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, errechnet sich aus diesen Werten eine Summenformel von $\text{Cr}_{0,77}\text{Mn}_{1,26}\text{O}_3$ ($\text{Cr}_{1,02}\text{Mn}_{1,68}\text{O}_4$) (Tabelle 3.1.18). Eine Zersetzung von $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$, wobei Wasser und Sauerstoff abgebaut werden und die Gewichtsabnahme 14,1% beträgt, führt zu einem $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{7,36}$ oder - auf O_3 normiert - zu $\text{Cr}_{0,77}\text{Mn}_{1,26}\text{O}_3$, was sich mit den Werten aus der Analyse deckt.

Zur Untersuchung der ersten Abbaustufe wurden 37,49 mg des mikrokristallinen Chrommanganoxidhydrats (VG6) eingewogen und in einer Sauerstoffatmosphäre mit 5 K/min auf 907 K aufgeheizt. Die Endtemperatur lag knapp unter dem Zersetzungsbeginn der zweiten Stufe (921 K). Wieder war eine Gewichtsabnahme bei

Tabelle 3.1.18: Chrom- und Mangangehalte sowie die daraus errechneten Bruttoformeln* für die STA-Produkte von $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ {VG6 (STA I) und VG6 (STA II)}.

Ew. [mg]	Chrom [mg] [%]	Mangan [mg] [%]	Bruttoformel
- STA I -			
14,47	3,67 25,4	6,36 44,0	$\text{Cr}_{0,77}\text{Mn}_{1,26}\text{O}_3$
- STA II -			
20,38	4,71 23,1	8,23 40,4	$\text{Cr}_{1,75}\text{Mn}_{2,90}\text{O}_9$
*) unter der Annahme, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist.			

805 K zu erkennen, die zu einem endothermen Effekt bei 811 K führte. Nach Beendigung des Aufheizens setzte sich die Zersetzung noch eine Weile fort. Als die TG-Kurve keine weitere Gewichtsabnahme anzeigte, wurde die Probe abgekühlt. Insgesamt verlor die Probe bei diesem Experiment 3,28 mg ($\hat{=}$ -8,7%) Gewicht (Abbildung 3.1.15).

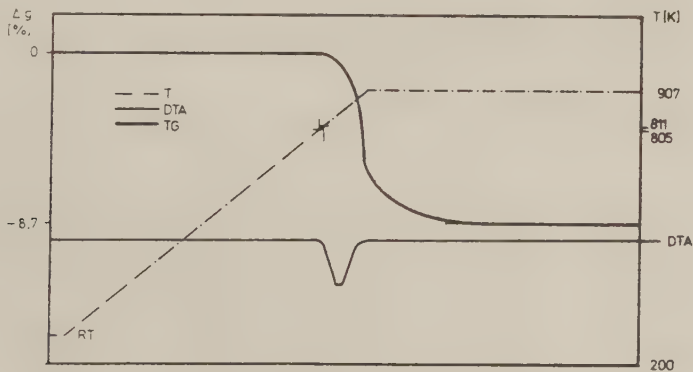


Abbildung 3.1.15: Schematisches Diagramm der DTA/TG-Kurven der ersten Stufe des thermischen Abbaus von $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ {VG6 (STA II)}.

Der Inhalt des Probenziegels war schwarz. Eine GUINIER-Aufnahme zeigte keine Reflexe der Ausgangssubstanz mehr, sondern nur noch solche, die dem Cr_2O_3 zugeordnet werden können (Abbildung 3.1.14 und Tabelle 3.1.19).

Chrom- und Manganbestimmungen an der STA-Probe ergaben einen Chromgehalt von 23,1% und einen Mangangehalt von 40,4%. Wieder unter der Annahme, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, errechnet sich hieraus eine Summenformel von $\text{Cr}_{1,75}\text{Mn}_{2,90}\text{O}_9$ (Tabelle 3.1.18). Bei einem Abbau von $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ um 8,7% gelangt man zu einem $\text{Cr}_{1,88}\text{Mn}_{3,19}\text{O}_9$, was sich in etwa mit den Werten aus der Analyse deckt.

Tabelle 3.1.19: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des thermischen Abbauprodukts (erste Stufe) von $\text{Cr}_{1,88}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ {VG6(STA II)}.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

trigonal, R-zentriert, $a = 494 \pm 1$, $c = 1373 \pm 5$ pm,
 $c/a = 2,78$, $Z = 6$

rhomboedrisch, $a = 539$ pm, $\alpha = 54^\circ 36'$, $Z = 2$

RG = $R\bar{3}m - D_{6h}^3$

Lit: $a_{\text{rh}} = 535,07 \pm 0,01$ pm, $\alpha = 55^\circ 6,20'$ {28}

trigonal h k l	rhomboedrisch h k l	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
0 1 2	1 1 0	4491	1	4493	-2
1 0 4	2 1 1	8264	8	8269	-5
1 1 0	1 0 -1	9704	9	9705	-1
1 1 3	2 1 0	12516	2	12536	-20
0 2 4	2 2 0	17979	<1	17973	+6
1 1 6	3 2 1	21035	10	21030	+5
3 0 0	2 -1 -1	29117	3	29114	+3

3.1.5.3 Tempern von Chrommanganoxidhydraten unter Wasserdampfdrücken bei Raumtemperatur

Bei dem Langzeitempern von $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$ war ein mikrokristallines, wasserhaltiges Produkt entstanden. Um zu überprüfen, ob durch längeres Tempern auch wasserfreie Produkte entstehen können, wurden 11,00 g $\text{Cr}_{1,85}\text{Mn}_{3,15}\text{O}_{8,82} \cdot 3,04\text{H}_2\text{O}$ (VG4) und 10,56 g $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2) in je eine der in Ab-

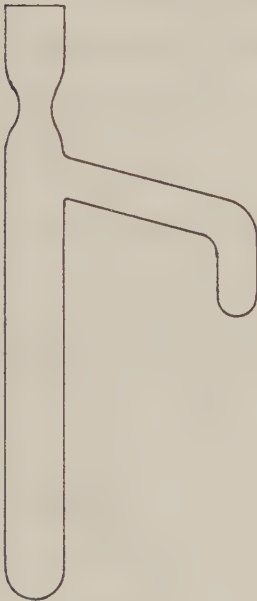


Abbildung 3.1.16: Spezialampullen zum Tempern von Chrommanganoxidhydraten bei RT-Wasserdampfdruck.

bildung 3.1.16 wiedergegebenen Apparatur gefüllt. Diese wurden dann mit ihrem längeren Schenkel - in dem sich auch die Probe befand - aufrecht in einen senkrecht stehenden Röhrenofen gestellt und acht Wochen bei 653 K getempert. Als der Ofen 470 K erreicht hatte, war in den seitlich angesetzten Schenkeln Wasser einkondensiert, das sich im Laufe der Zeit durch Chrommanganoxidhydrat, welches beim Beschießen der Ampullen in den zweiten Schenkel gestaubt war, gelb gefärbt wurde.

Nach Ablauf der acht Wochen wurden die Ampullen dem Ofen entnommen und zur Vorsicht ein Großteil der entstandenen dunkelgrauen Substanz unter Argon abgeschmolzen,

um eine erneute Aufnahme von Wasser durch die Substanz zu ver-

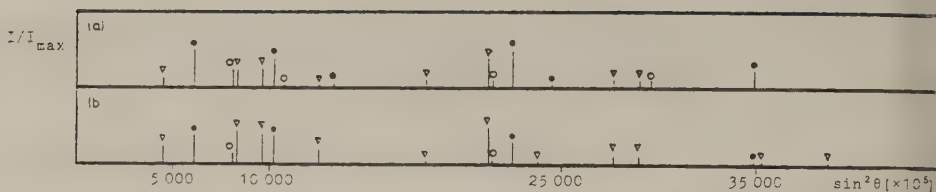


Abbildung 3.1.17: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der bei RT-Wasserdampfdruck getemperten Chrommanganoxidhydrate VG9 (a) und VG10 (b); die offenen Kreise (○) kennzeichnen die Reflexe von α -Mn₂O₃ (Partreidgeit), die gefüllten Kreise (●) jene von β -MnO₂ (Pyrolusit)/CrO₂ und die Dreiecke (▼) diejenigen von Cr₂O₃.

hindern. Diese Maßnahme erwies sich aber als unnötig. Wie GUINIER-Aufnahmen zeigten, bestehen beide Präparate aus einem Gemisch von Cr₂O₃, β -MnO₂ und α -Mn₂O₃ (Abbildung 3.1.17). Es wurden Chrom- und Manganbestimmungen durchgeführt, die für das Zersetzungsprodukt von Cr_{1,85}Mn_{3,15}O_{8,82}·3,04H₂O (VG4; → VG9) 23,7% Chrom und 41,1% Mangan ergaben. Für das Koprodukt

Tabelle 3.1.20: Analysenergebnisse für die Chrommanganoxidhydrate, die bei Normalwasserdampfdruck getempert wurden (VG9 und VG10), sowie die prozentualen Gehalte, die sich für eine Summenformel von Cr₂Mn₃O₉ errechnen.

Ew. [mg]	Chrom [mg]	[%]	Mangan [mg]	[%]
- VG9 -				
50,71	12,02	23,7	20,83	41,1
- VG10 -				
51,24	12,14	23,7	20,02	39,1
- Cr ₂ Mn ₃ O ₉ -				
	25,2			39,9

(+ VG10) wurden 23,7% Chrom und 39,1% Mangan gefunden. Bei einer Formel von $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9$ errechnen sich Gehalte von 25,2% Chrom und 39,9% Mangan (Tabelle 3.1.20).

3.1.6 Messung des magnetischen Verhaltens von Chrommanganoxidhydraten

Mit Hilfe der in Abschnitt 2.6.1 beschriebenen Suszeptibilitätsmeßeinrichtung wurde das magnetische Verhalten oberhalb 90 K der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen bestimmt.

Da die natriumhaltigen Verbindungen - es wurde die Probe VG5c vermessen - sehr inhomogen sind, ist das erhaltene ($1/\chi$ gegen T)-Diagramm erwartungsgemäß sehr komplex. Zudem sind keine Molmassen dieser Verbindungen bekannt, so daß auf diese Verbindungen nicht weiter eingegangen wird. Es werden die Ergebnisse der Untersuchungen an einem röntgenamorphen ($\text{Cr}_{1,88}\text{Mn}_{3,12}\text{O}_{8,83} \cdot 1,99\text{H}_2\text{O}$; VG3) und dem mikrokristallinen ($\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$; VG6) Chrommanganoxidhydrat vorgestellt.

Auf Grund der thermischen Unbeständigkeit dieser Proben wurde nur der Tieftemperaturbereich untersucht und die Messungen zwischen 93 und 293 K durchgeführt.

Von der röntgenamorphen Probe (VG3) wurden 18,77 mg in ein Quarzmarkröhrchen gefüllt, das nach dem Auswiegen oberhalb der Probe abgebrochen wurde. Die Auftragung der $1/\chi$ -Werte gegen T zeigt einen sehr unruhigen Verlauf ohne ausgeprägte Charakteristika (Abbildung 3.1.18). Aus einem leichten Knick der Kurve oberhalb 120 K kann auf das Vorliegen eines Ferrimagnetismus unterhalb der CURIE-Temperatur geschlossen werden.

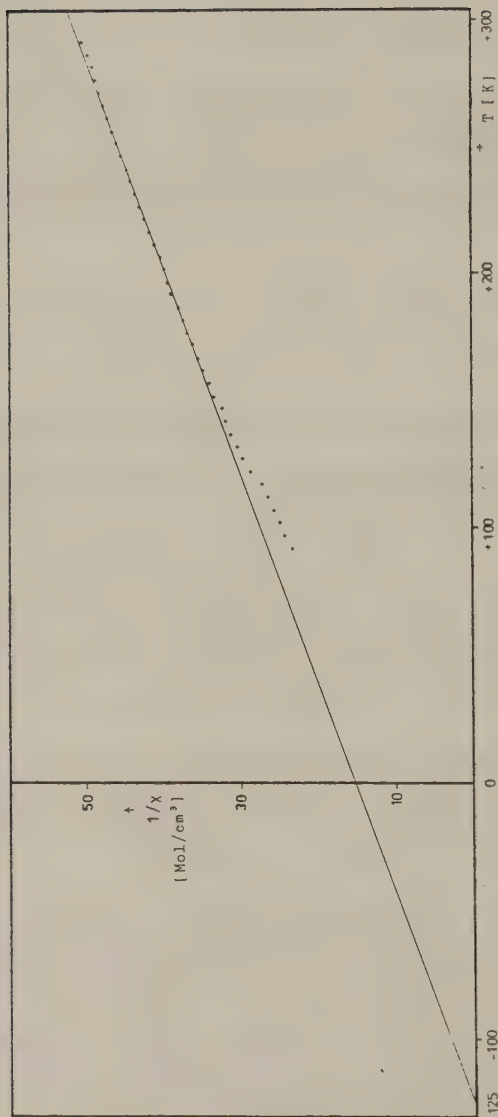


Abbildung 3.1.18: Auftragung der $1/\chi$ -Werte gegen T einer Suszeptibilitätsmessung an $\text{Cr}_{1.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_6 \cdot 1,99\text{H}_2\text{O}$ (VG3, röntgenamorph).

Obwohl der Bereich oberhalb des Knicks nicht ideal gerade verläuft, wurde eine lineare Regression mit 27 Wertepaaren im Bereich von 163 bis 278 K durchgeführt und mit einer CURIE-WEISS-Temperatur (θ) von -125 K ein μ_{exp} von $8,12 \pm 0,02 \mu_B$ bestimmt. Die Korrelation beträgt hierbei 0,9989. Für

$\text{Cr}_{1,88}^{3+} \text{Mn}_{0,46}^{3+} \text{Mn}_{2,66}^{4+} \text{O}_{8,83} \cdot 1,99 \text{H}_2\text{O}$ errechnet sich ein μ_{eff} von $8,90 \mu_B$ (vgl. Abschnitt 2.6.2). Nimmt man aber an, daß alles Chrom und Mangan als vierwertige Ionen vorliegt ($\text{Cr}_{1,88}^{4+} \text{Mn}_{3,12}^{4+} \text{O}_{10}$), so errechnet sich hierbei ein μ_{eff} von $7,86 \mu_B$.

Von der mikrokristallinen Probe (VG6) wurden 20,80 mg Substanz verwendet, die in der gleichen Weise wie die Probe VG3 vorbereitet wurden. Die Auftragung der $(1/\chi \text{ gegen } T)$ -Kurve war wesentlich gleichmäßiger als bei der Probe VG3 (Abbildung 3.1.19). Hier konnte eine deutliche Krümmung festgestellt werden, so daß bei dieser Substanz unterhalb des CURIE-Punktes ebenfalls mit ferrimagnetischem Verhalten zu rechnen ist. Oberhalb 213 K war die Kurve recht linear (Korrelation 0,9997), so daß eine Regressionsanalyse über 17 Meßpunkte in diesem Bereich durchgeführt wurde, die bei einer CURIE-WEISS-Konstante θ von -255 K ein μ_{exp} von $8,835 \pm 0,007 \mu_B$ ergab.

Gemäß der in Abschnitt 2.6.2 erläuterten Grundlagen zur Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen ist es möglich, aus dem gemessenen magnetischen Moment auf die Anzahl der ungepaarten Elektronen der vorhandenen Übergangsmetallionen zu schließen. Bei der Probe VG6 liegt eine Ionenverteilung gemäß $\text{Cr}_{1,86}^{3+} \text{Mn}_{3,00}^{4+} \text{Mn}_{0,14}^{3+} \text{O}_{9,00} \cdot 2,07 \text{H}_2\text{O}$ vor. Bis auf einen geringen Anteil an Mn^{3+} besitzen alle übrigen Übergangsmetallionen die

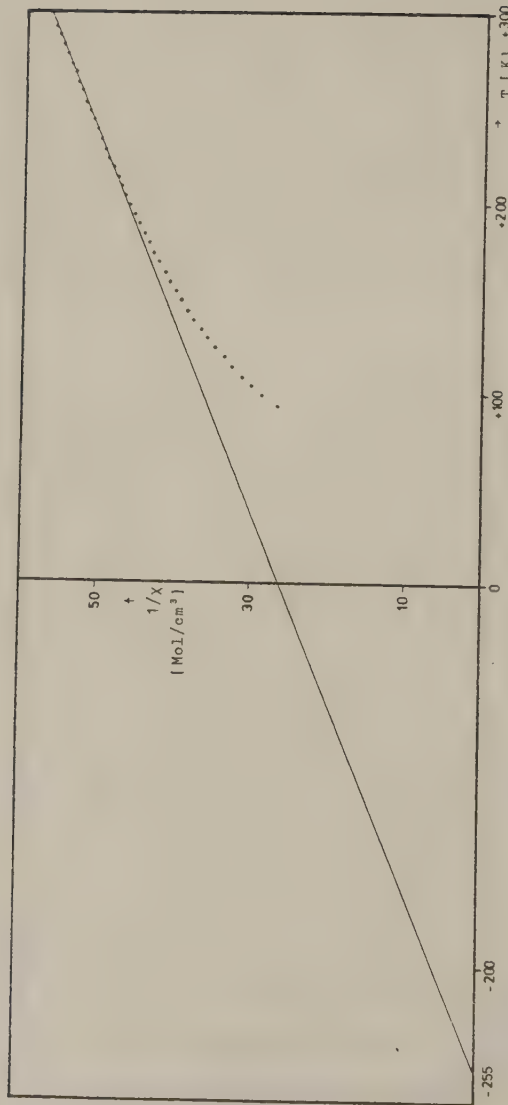


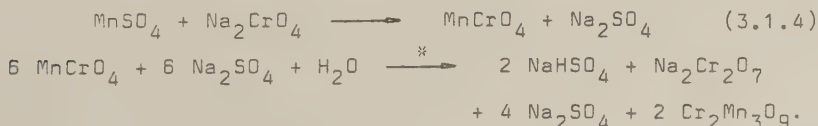
Abbildung 3.1.19: Auftragung der $1/\chi$ -Werte gegen T einer Suszeptibilitätsmessung an $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_{3-4x}\text{O}_{3.00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ (VG6, mikrokristallin).

Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] d^3$. Dividiert man die gemessenen Suszeptibilitäten durch die Anzahl der Übergangsmetallionen in der Formeleinheit (fünf), so lassen sich in der Tat 3,09 ungepaarte Elektronen pro Ion aus dem sich nun ergebenden experimentellen magnetischen Moment ($\mu_{\text{exp}} = 3,91 \mu_B$) berechnen.

3.1.7 Diskussion der Ergebnisse

Durch einen Vorversuch wurde gefunden, daß Mangansulfat und Natriumchromat an der Grenzfläche einer Schüttung miteinander reagieren (vgl. Gleichung (3.1.4)). Diese Reaktion wurde durch Tempern von entsprechenden Gemischen nicht vervollständigt. Statt dessen enthielten die entstehenden Gemenge verschiedene Manganoxide, Hydrogensulfat und Dichromat, wie dies der Darstellung der entsprechenden GUINIER-Aufnahmen (Abbildung 3.1.1) zu entnehmen ist.

Da das Chrommanganoxidhydrat unter diesen Bedingungen röntgenamorph entsteht, wird hierdurch der von GRÜGER {3} vorgeschlagene Reaktionsweg nicht widerlegt. GRÜGER nahm an, daß bei der Reaktion von Mangan(II)-chlorid mit Natriumchromat(VI) zunächst MnCrO_4 gebildet wird, das dann zu $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9$ weiterreagiert. Allerdings zeigen die hier präsentierten Untersuchungen, daß das von GRÜGER als Koproduct vorgeschlagene CrO_3 (vgl. Gleichung (3.1.2)) nach der Festkörperreaktion als Dichromat vorliegt. Die Gesamtumsetzung kann daher zunächst einmal gemäß dem nachfolgenden Reaktionsschema beschrieben werden:



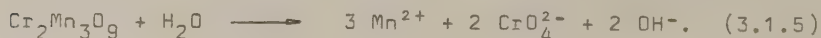
*) ohne Berücksichtigung des Kristallwassers

Versetzt man diese Gemenge mit Wasser, so tritt spontane Weiterreaktion ein, was daran erkannt wird, daß sich die dunkelbraunen Proben sofort schwarz verfärben und die entstandene Substanz keine Röntgenbeugung mehr zeigt.

Die Proben enthalten als Nebenprodukt noch Natrium(hydrogen-)sulfat und -dichromat, das sich durch Extraktion mit Wasser entfernen läßt. Hierbei ist interessant, daß im Gegensatz zu den Mitteilungen von GRÜGER die Zusammensetzung des Festkörpers der idealisierten Formel $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$ um so näher kommt, je höher der Grad des Auswaschens ist, wie in Abschnitt 3.1.3 festgestellt wird. Die ermittelten Stöchiometrien weichen nur wenig von der "Idealzusammensetzung" ab, so daß man diese Verbindung als $\text{Cr}_{2+\delta}\text{Mn}_{3-\delta}\text{O}_{9-\varepsilon} \cdot aq$ beschreiben kann, wobei $\delta_{\max}$ zu 0,15 gefunden wurde.

Die Ausbildung der idealen Zusammensetzung geht mit einem Lösungsprozeß einher, in den die gesamte Substanz involviert ist. Bei der Extraktion waren zeitlich zwei Phasen zu unterscheiden. Bei den ersten zwei oder drei Füllungen der SOXHLET-Apparatur mit Wasser färbte sich die Flüssigkeit intensiv rot-orange, wobei die Färbung offensichtlich von dem vorhandenen Dichromat herrührte; alle nachfolgend ablaufenden Wässer waren gelb gefärbt. Die Farbindensität wurde hiernach nur allmählich geringer.

Bei den zweiten Lösungen handelt es sich offensichtlich um das Ergebnis einer intramolekularen Rückoxidation mit gleichzeitigem Lösungsvorgang gemäß folgendem Reaktionsschema:



Einen ähnlichen intermolekularen Prozeß hat STORER {48} bereits 1859 bei der Oxidation von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zu Chromat durch Braunstein gefunden. Diese Reaktion findet sowohl in sauren als auch in basischem Medium statt.

Im Destillationskolben reagiert die ablaufende Lösung zu höheren Manganoxiden und Dichromat weiter.

Während im System Chrom - Mangan - Sauerstoff - mit Ausnahme des Teilgebietes Mn_2O_3 - Cr_2O_3 - auf Grund der Vielfalt der stabilen Oxidationsstufen des Manganions und der Ähnlichkeit der Ionenradien ($r_{\text{Cr}^{3+}} = 63$, $r_{\text{Mn}^{3+}} = 66$, $r_{\text{Mn}^{4+}} = 54$ pm){49} nur wenig Restriktionen im Chrom-Mangan-Verhältnis existieren {50}, fällt auf, daß trotz unterschiedlicher Darstellungsweisen stets die Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9$ resultiert {3,5,6}. Weiterhin ist bemerkenswert, daß trotz dieser Stöchiometriekonstanz der Proben zunächst keine Röntgenbeugung erhalten werden konnte.

Eine Erklärung für die oben genannten Phänomene war erst möglich, als durch ein quasihydrothermales Tempern Chrommanganoxidhydrate erhalten wurden, die Röntgenbeugung zeigen (Abschnitt 3.1.5.2). Die GUINIER-Aufnahmen zeigen, daß bei diesen Verbindungen Strukturelemente vorliegen, die bei den Braunsteinen gefunden wurden.

Eine ausführliche Darstellung dieser Verbindungsklasse findet man bei GATTOW & GLEMSEER {51,52,53}, die die Braunsteine als Verbindungen der Zusammensetzung $\text{MnO}_{1,7-2,0}$ definieren. Die Bildung der jeweiligen Strukturen ist reproduzierbar, nicht aber das Verhältnis Mn : O und der Wassergehalt {54}.

So entsteht stets Kryptomelan ($\alpha\text{-MnO}_2$) aus einer Reaktion von Mangan(II)-nitrat mit einem Überschuß Kaliumpermanganat oder bei der hydrothermalen Zersetzung von Kaliumpermanganat. Durch den wechselnden Fremdionengehalt (K^+) beträgt die Zusammensetzung (Mn/O) daher $\text{MnO}_{1,82 - 1,95}$. Durch thermische Behandlung von Mangan(II)-nitratlösungen erhält man dagegen stets Pyrolusit ($\beta\text{-MnO}_2$; Zusammensetzung $\text{MnO}_{1,98 - 2,00}$) {53}.

Man unterscheidet folgende Strukturen:

$\alpha\text{-MnO}_2$: "kationenhaltiger" Braunstein, häufigste Modifikation.

Vertreter dieser Gruppe sind:

- Kryptomelan, $\text{K}_{\leq 2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, tetragonal, $a = b = 984$, $c = 287$ pm, $Z = 1$, $\text{RG} = \text{I4/m} - \text{C}_{4h}^5$ {55}.
- Manjiroït, $\text{Na}_{\leq 2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, tetragonal, $a = b = 974$, $c = 286,4$ pm {56}.
- Hollandit, $\text{Ba}_{\leq 2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, tetragonal, monoklin verzerrt, ($a_{\text{tet}} = a_{\text{mon}}$, $b_{\text{tet}} = c_{\text{mon}}$, $c_{\text{tet}} = b_{\text{mon}}$) $a = 991$, $b = 287,2^*$, $c = 975$, $\beta = 90^\circ 36'$ {57}.

Mit Hollandit verwandt ist

- Psilomelan, $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, monoklin, $\text{RG} = \text{A2/m} - \text{C}_{2h}^3$, $Z = 2$, $a = 956$, $b = 288$, $c = 1385$ pm, $\beta = 92^\circ 30'$; Psilomelan geht beim Erhitzen in Hollandit über {58}.

$\beta\text{-MnO}_2$: Pyrolusit, stöchiometrisches MnO_2 , Rutil-Struktur, tetragonal, $a = b = 439$, $c = 286$ pm, $\text{RG} = \text{P4}_2/\text{mmn} - \text{D}_{4h}^{14}$, $Z = 2$ {46}.

$\beta'\text{-MnO}_2$ ist weniger gut kristallisierter Pyrolusit und geht beim Erhitzen in diesen über.

$\gamma\text{-MnO}_2$: Nsutit, $\text{Mn}_{1-x}^{4+}\text{Mn}_x^{2+}\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$, ähnelt in den Röntgenlinien dem Ramsdellit, geht beim Erhitzen in Pyrolusit über (Verwachsungsstruktur) {44}.

*) MUKHERJEE {57} vermutet, daß die monokline b-Achse verdoppelt werden muß.

Unterteilung in γ' -, γ'' -, η' -, η'' -, ρ -Phasen.

Die Zellmetrik wird orthorhombisch, $a = 436 \pm 2$, $b = 928 \pm 2$, $c = 284 \pm 2$ pm angegeben {52,54}. Es sind aber auch hexagonale Zellen publiziert, so bei FAULRING {59}

$\{Mn_{1,94}^{4+}Mn_{0,06}^{2+}O_{1,83}(OH)_{0,12}$, $a = 965$, $c = 443$ pm, $Z = 2$ und KONDRASHEV & ZASLAVSKIJ {60} $\{MnO_{1,97} \cdot 0,3H_2O$, $a = 278,6 \pm 0,1$, $c = 441,2 \pm 0,1$ pm, $RG = P6_3/mmc - D_{6h}^4\}$.

δ - MnO_2 : Natriumhaltige Proben zeigen eine orthorhombische Überstruktur $\{Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$, $a = 854$, $b = 1539$, $c = 1426$ pm}, die die natriumfreien Substanzen verlieren $\{Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$, hexagonal, $a = b = 284$, $c = 727$ pm} {61}. Ein weiterer Vertreter dieses Typs ist das Mangan-Manganit {34} (vgl. Abbildung 3.1.1).

δ' - und δ'' -Phasen sind besser kristallisiert.

ϵ - MnO_2 : Zusammensetzung MnO_x ($x = 1,90$ bzw. $1,868$), Symmetrie orthorhombisch oder niedriger, $a = 763 \pm 4$, $b = 779 \pm 4$, $c = 932 \pm 5$ pm {53}. Nach Elektronenmikroskopaufnahmen sind die Präparate monoklin, $a = 720$, $b = 310$, $c = 450$ pm, $\beta = 92^\circ$ {62}.

Ramsdellit: natürliches Mineral, Zusammensetzung nahe MnO_2 , orthorhombisch, $RG = Pnma - D_{2h}^{16}$, $Z = 4$, $a = 453,3 \pm 0,5$, $b = 927 \pm 1$, $c = 286,6 \pm 0,5$ pm, die Struktur hat Verwandtschaft mit dem Diaspor $\{AlOOH$, siehe auch Goethit $(FeOOH)$ und Groutit $(MnOOH)\}$ {63}.

Die Braunsteine können auch Fremdionen aufweisen, die an Stelle des Mn^{2+} oder Mn^{4+} in das Gitter eingebaut werden, wie Fe^{3+} , Al^{3+} oder Ca^{2+} . Verbindungen mit Chrom als Fremdionen waren bislang nicht bekannt.

Wie dieser Überblick zeigt, ähneln sich die Gitterkonstanten der Braunsteine, was auch aus der Abbildung 3.1.20 deutlich wird, die die Baumuster von Pyrolusit, Kryptomelan, Psilomelan und Ramsdellit zeigt. Lediglich beim Pyrolusit (Rutil-Typ) hat man es mit einer tetragonal verzerrten kubisch-dichtesten Kugel-

packung der Anionen zu tun. Die übrigen Strukturen weisen mehr oder weniger große Kanäle auf, die aus kantenverknüpften MnO_6 -Oktaedern gebildet werden, die ihrerseits untereinander eckenverknüpft sind. Die Art der Verknüpfung (1 - 2, 2 - 2 oder 2 - 3) hängt von dem Platzbedarf der zusätzlichen Bauelemente (Na, K, Ba, Pb, H_2O) ab. Der Identitätsabstand in der dritten Richtung beträgt in etwa 285 pm (vgl. die entsprechenden Gitterkonstanten).

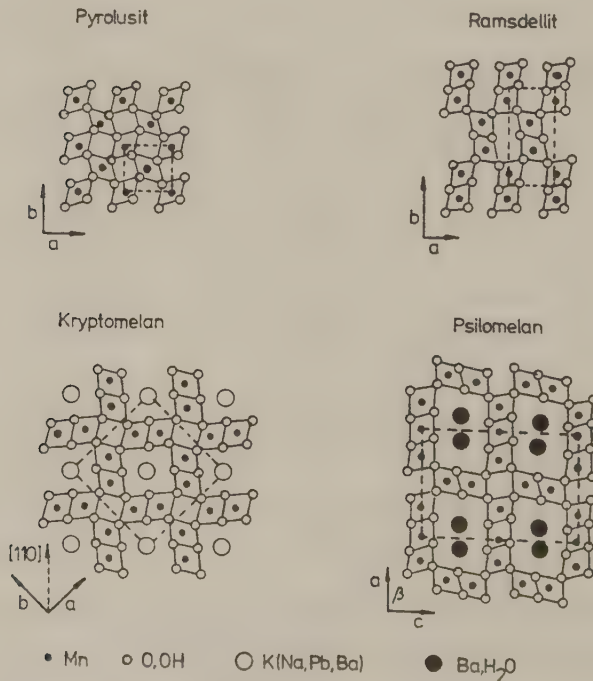
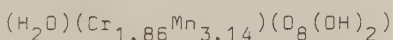


Abbildung 3.1.20: Projektion der Atomschwerpunkte von Pyrolusit, Ramsdellit, Kryptomelan und Psilomelan.

Die Gitterkonstanten des mikrokristallinen $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ haben große Ähnlichkeit mit denen des Psilomelan, wobei im Falle des Chrommanganoxidhydrats die a- und die c-Achse länger, der monokline Winkel aufgeweitet und die b-Achse verdoppelt ist. Eine solche Verdoppelung wurde bereits von MUKHERJEE {57} für die Hollandit-Struktur vorgeschlagen.

Daß auch die Zusammensetzung zu dem Psilomelan-Strukturtyp paßt, wird deutlich, wenn man das Chrommanganoxidhydrat in der Form



schreibt. Gegen eine Strukturähnlichkeit mit dem Hollandit $\{(\text{H}_2\text{O})_{1,8}(\text{Cr}_3\text{Mn}_5)(\text{O}_{13}(\text{OH})_3)\}$ spricht die sehr lange c-Achse (die beim Hollandit die b-Achse wäre).

Berechnet man die röntgenographische Dichte für eine Struktur in Analogie zu der des Psilomelans, so beträgt das Molvolumen $514,1 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, die Zahl der Formeleinheiten (Z) vier (verdoppelte b-Achse). Die Molmasse (MM) wurde zu $450,50 \text{ g/Mol}$ bestimmt. Da

$$d_{\text{rö}} = \frac{Z \cdot \text{MM}}{V} \quad (3.1.6)$$

ist, erhält man aus diesen Werten eine röntgenographische Dichte von $3,5 \text{ g/cm}^3$. Die pyknometrische Dichte wurde zu $3,4 \text{ g/cm}^3$ bestimmt und ist damit um 3% kleiner als die röntgenographische Dichte.

Eine Ursache für das Vorliegen des Psilomelan-Typs beim Chrommanganoxidhydrat kann darin gesehen werden, daß hier Drei-

dann die Symmetrie der Raumgruppe nicht verletzt wäre. Diese beiden Punktlagen sind in der Abbildung 3.1.21 gesondert gekennzeichnet.

Die Indizierung der GUINIER-Aufnahme von Chrommanganoxidhydrat (Tabelle 3.1.15) schließt aber das Vorliegen einer Zentrierung aus. Gleichfalls wurde auch eine Verdoppelung der b-Achse beobachtet, was darauf schließen läßt, daß eine kompliziertere Verteilung der Chromionen in dem Gitterverband vorliegt.

Die starke Aufweitung der c-Achse (+11%) kann aber mit Sicherheit auf den Einbau der Chrom(III)-ionen zurückgeführt werden, da der Ionenradius von Cr^{3+} um 18% größer ist, als der von Mn^{4+} .

Möglicherweise spielen bei der Strukturbildung des mikrokristallinen Chrommanganoxidhydrats magnetische Wechselwirkungen eine große Rolle. Wie die Suszeptibilitätsmessungen an dieser Probe zeigen, liegt hier im Gegensatz zu dem röntgenamorphen Pulvern (vgl. Abbildung 3.1.18) eine magnetisch geordnete Struktur vor, wie der Verlauf der $(1/\chi \text{ gegen } T)$ -Kurve zeigt (Abbildung 3.1.19). Die Auswertung dieser Messung zeichnet sich durch eine große negative CURIE-WEISS-Temperatur ($\theta = -255 \text{ K}$) und eine niedrige CURIE-Temperatur ($\sim 60 \text{ K}$) aus. Solche Werte sind typisch für Substanzen, bei denen die (oktaedrisch koordinierten) Chrom(III)-ionen eine starke Wechselwirkung untereinander zeigen, während alle übrigen Wechselwirkungen schwach sind {64}. Solche Verhältnisse findet man z.B. auch in den Chrom-Mangan-Spinellen (vgl. Abschnitt 3.4.7).

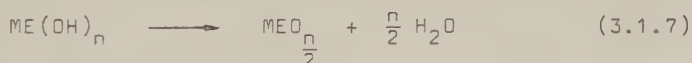
Die Braunsteine weisen einige Modifikationen auf (δ -, ϵ -Formen), bei denen der Atomverband aus einer Anzahl unterschiedlicher Strukturtypen zusammengesetzt ist, so daß sich keine Fernordnung ausbildet und die Substanzen demzufolge röntgenamorph sind. Mit solch einem Phänomen hat man es auch bei denjenigen Chrommanganoxidhydraten zu tun, die durch rasche Fällung bei der Reaktion von Mangan(II)-salzen mit Natriumchromat entstehen und ebenfalls röntgenamorph sind. Erst durch Tempern unter Hydrothermalbedingungen (es wurde oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers [647 K , $2,185 \times 10^7\text{ Pa}$ ($218,5\text{ bar}$)] getempert, so daß bei dem beschriebenen Versuch vermutlich ein Gleichgewichtsdampfdruck von $5 \times 10^5\text{ Pa}$ (5 bar) geherrscht hat) werden die Baueinheiten geordnet, wodurch man Präparate erhält (VG6), die Röntgenbeugung und ein ausgeprägtes magnetisches Verhalten zeigen.

Die Feststellung, daß Chrommanganoxidhydrat in der Psilomelanform kristallisiert, widerlegt die Annahme GRÜGERS {3} und der späteren Autoren {5,6}, die dieser Verbindung die Zusammensetzung $\text{Cr}_2(\text{MnO}_3)_3$ zuschreiben. Da Chrom und Mangan sich in ähnlicher chemischer Umgebung befinden, kann man diese Verbindung nicht als Chromsalz einer Mangan(IV)-säure auffassen, was die obige Formel nahelegt.

Der thermische Abbau des mikrokristallinen $\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$ {VG6(STA II)} findet erst oberhalb 800 K statt und ist endotherm. Diese Beobachtung bestätigt die früheren Untersuchungen des Autors dieser Arbeit {8}, der fand, daß Chrommanganoxidhydrat in zwei Stufen Wasser abgibt, wobei die zweite Wasserabgabe oberhalb 500 K beginnt. Der endotherme

Effekt kann darauf hin deuten, daß der Zusammenbruch der Struktur zu binären Chrom- und Manganoxiden (vgl. auch Abschnitt 3.1.5.3) bereits mit der ersten Freisetzung von Wasser einhergeht.

Der oben angesprochene Strukturzusammenbruch wird ebenfalls durch den strukturellen Aufbau von Chrommanganoxidhydrat plausibel. Beim Psilomelan führt der Bariumgehalt dazu, daß der Abbau der Struktur beim Entwässern durch Ausbildung der Hollandit-Struktur aufgefangen wird. Diese Möglichkeit gibt es für das Chrommanganoxidhydrat nicht, da keine sperrigen Fremdionen (Ba^{2+} , Pb^{2+}) eine andere " $\alpha\text{-MnO}_2$ "-Struktur stabilisieren können. Zudem ist die Entwässerung des Hydroxids gemäß



vollständig, wie man es auch vom Entwässern der $\alpha\text{-MnO}_2$ -Vertreter her kennt [51,54].

Während die aus Fällungen erhaltenen Chrommanganoxidhydrate natriumfrei sind, erhält man bei hydrothermaletem Tempern von Mangan(II)-salzen mit Natriumchromat ein Produkt, bei dem Natrium in die Struktur eingebaut ist. Diese neue Verbindung leitet sich vom Manjiroït-Typ (natriumhaltiges $\alpha\text{-MnO}_2$) her ab. Röntgenreflexe dieser Verbindung wurden bei den getemperten "Ausgangsgemischen" (VG5; " $\alpha\text{-MnO}_2$ "; [4], Abbildung 3.1.5) und bei Proben aus Abschnitt 3.1.5.2 (VG7, VG8) gefunden. Die GUINIER-Aufnahme des Präparats VG7 (bei dem Natriumchromat im Überschuß vorlag) zeigt neben Reflexen von Cr_2O_3 ausschließlich Reflexe dieser neuen Verbindung (Abbildung 3.1.9). Offensicht-

lich war bei den übrigen Ansätzen (VG5, VG8) das Sauerstoffangebot zu gering, so daß sich eine Reihe von Nebenprodukten bildeten.

Durch den Einbau von Chrom wird die tetragonale Manjiroit-Struktur monoklin verzerrt, wobei man zu einer kleineren Zelle kommt, indem - anders als in Abbildung 3.1.20 - die Achsen entlang der Projektion der Oktaederschwerpunkte gelegt werden (Abbildung 3.1.22). Die b-Achse ist gegenüber ihrem Pendant beim Manjiroit fünf mal so lang. Diese Aufweitung kann auch von der Ausbildung eines Schichtengitters herrühren, das von GIOVANOLI & MITARBEITERN [61] für $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (vgl. $\epsilon\text{-MnO}_2$, $c = 1426 \text{ pm}$) aus topotaktischen Reaktionen gefolgert wurde. Die einzelnen Schichten werden durch eingelagertes Wasser voneinander getrennt.

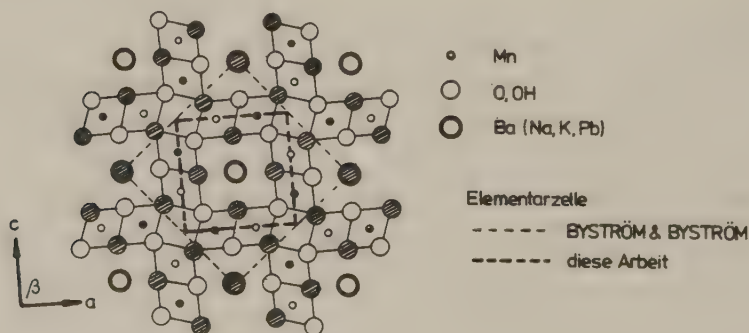


Abbildung 3.1.22: Projektion der Struktur von Hollandit auf die b- (c-) Achse. Offene Kreise symbolisieren Atome in $y = 0$, schraffierte solche in $y = \frac{1}{2}$.

BYSTRÖM & BYSTRÖM {65} fanden für die α - MnO_2 -Verbindungen Hollandit, Koronadit und Kryptomelan $\{(\text{K}, \text{Pb}, \text{Ba})_{2-y} (\text{Mn}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_{8-z} (\text{O}, \text{OH})_{16}\}$ die gleiche Struktur, die sie in der Raumgruppe $\text{I}4/\text{m} - \text{C}_{4\text{h}}^5$, $Z=1$ beschrieben. Hierbei befinden sich die Übergangsmetalle auf einer einzigen Punktlage $8(\text{h})$ $(x, y, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; \bar{y}, x, 0; y, \bar{x}, 0; \text{Hollandit: } x = 0,348; y = 0,167)$. Diese Raumgruppe bietet von vornherein keine Möglichkeit, bestimmte Punktlagen für die Chrom(III)-ionen zu reservieren.

Die Indizierung des natriumhaltigen Chrommanganoxidhydrats (Tabelle 3.1.15) schließt das Vorliegen einer Zentrierung aus. Zur Bestimmung der Raumgruppe im monoklinen System (2nd setting) sind neben den allgemeinen Auslöschungen die seriellen Auslöschungen der Reflexgruppen $(\text{h} 0 \text{ l})$ und $(0 \text{ k} 0)$ wichtig. Die $(\text{h} 0 \text{ l})$ -Reflexe weisen keine Auslöschung auf, $(0 \text{ k} 0)$ -Reflexe sind keine vorhanden. Als Raumgruppe kommt demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit $\text{P}2_1 - \text{C}_2^2$ und $\text{P}2_1/\text{m} - \text{C}_{2\text{h}}^2$ in Frage.

Aus den Analysenergebnissen der Versuche VG5 und VG7 (hoher Chromatüberschuß) kann man analog zum α - MnO_2 für das natriumhaltige Chrommanganoxidhydrat die Formel $\text{Na}_{2-x}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$ postulieren, wobei der Natriumgehalt sehr niedrig ist.

Aus den thermischen Untersuchungen der natriumhaltigen Chrommanganoxidhydrate erkennt man, daß deren Wassergehalt sehr unterschiedlich ist. Durch Tempern bei 901 K {VG5c(STA II); S. 60 - 61} ist aber bei diesen Substanzen eine vollständige Entwässerung möglich, wobei die Manjiroït-Struktur durch das Natrium aufrecht erhalten wird. Die Pyrolusit-Reflexe ver-

schwinden hierbei vollständig (Abbildung 3.1.5; Vorsicht beim Vergleichen der Intensitäten, da Cr_2O_3 im Gegensatz zu den übrigen Substanzen sehr intensive scharfe Reflexe liefert).

Erhitzt man Chrommanganoxidhydrat so hoch, daß Sauerstoff abgegeben wird, so entstehen abhängig von den Temperaturen und der Zusammensetzung der Ausgangsverbindung unterschiedliche Endprodukte. Tempert man röntgenamorphes Chrommanganoxidhydrat (VG3) bei mittleren Temperaturen (770 K) über eine längere Zeit, so erhält man tetragonalen Spinell (CrMn_2O_4) neben ein wenig Chromat. Erhitzt man nur kurzzeitig bei höheren Temperaturen (1070 K), so bildet sich neben Partreidgit ein kubischer Spinell mit der Gitterkonstante $a = 847 \text{ pm}$. Aus der kristallinen Chrommanganoxidhydrat-Probe bildet sich ein kubischer Spinell ($a = 846 \text{ pm}$) neben geringen Mengen Partreidgit.

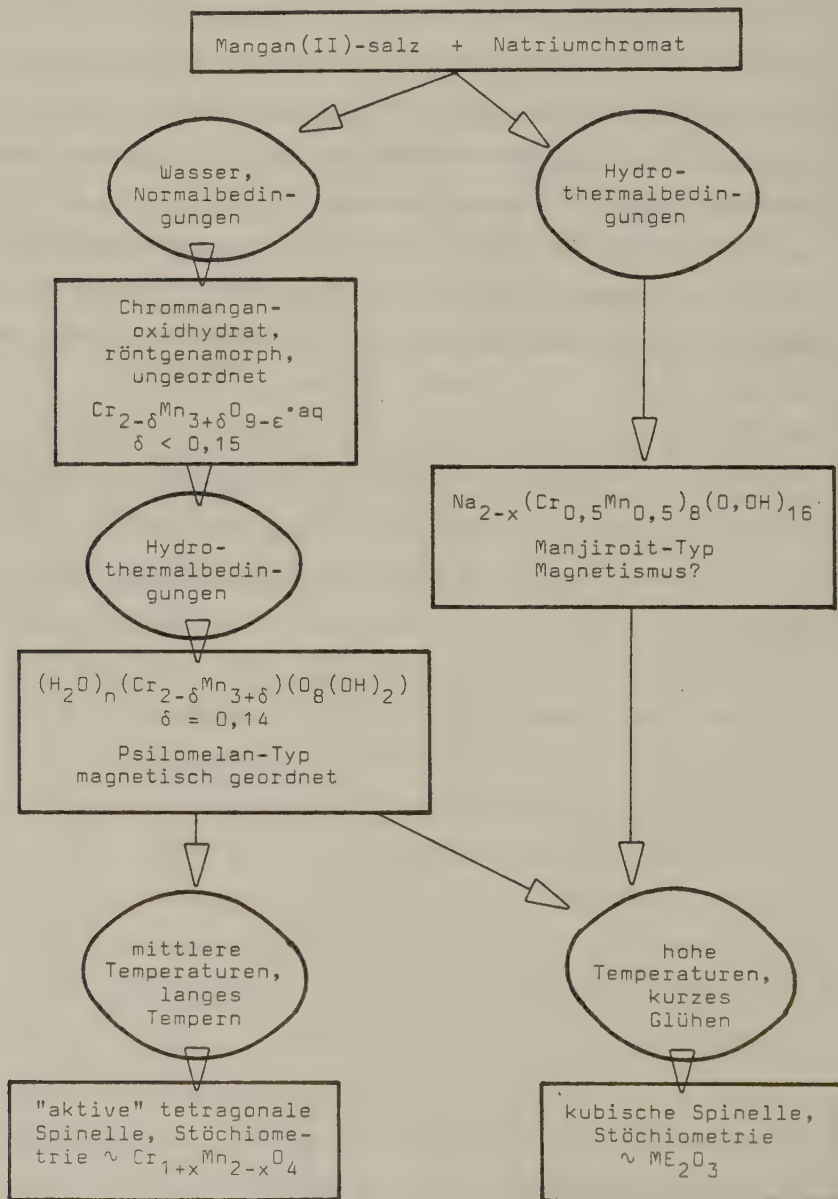
Auch die Zusammensetzung der Thermolyseprodukte ist stark schwankend. Bei der Zersetzung von $\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{3,04}\text{O}_{9,07} \cdot 2,06\text{H}_2\text{O}$ (VG2) entsteht ein Produkt, dessen Zusammensetzung derjenigen ähnelt, die PRIEBE & SABROWSKY {9} für einen kationenarmen Spinell publiziert haben. Während für diese Verbindungen der Kationenanteil noch geringer ist als in ME_2O_3 , wird bei der vollständigen Zersetzung des mikrokristallinen Chrommanganoxidhydrats ($\text{Cr}_{1,86}\text{Mn}_{3,14}\text{O}_{9,00} \cdot 2,07\text{H}_2\text{O}$; VG6) diese Stöchiometrie erreicht ($\text{Cr}_{0,77}\text{Mn}_{1,26}\text{O}_3$; $\text{SME} = 2,03$), bei der thermischen Zersetzung von $\text{Cr}_{1,88}\text{Mn}_{3,12}\text{O}_{8,83} \cdot 1,99\text{H}_2\text{O}$ (VG3) sogar überschritten ($\text{Cr}_{1,1}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4 \hat{=} \text{Cr}_{0,83}\text{Mn}_{1,35}\text{O}_3$; $\text{SME} = 2,18$).

Die natriumhaltigen Proben ergeben beim Abbau gleichfalls kubische Spinelle mit der Gitterkonstante $a = 845 \text{ pm}$ und einer Zusammensetzung, deren Kationengehalt bei ME_2O_3 oder darunter

liegt. SPEIDEL & MUAN {66} untersuchten das Phasendiagramm $\text{MnO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ an Luft (Abschrecktechnik) und fanden bei Zusammensetzungen zwischen 22 und 60% Cr_2O_3 und Temperaturen zwischen 770 und 1170 K das Vorliegen von Spinell neben Partridgeit. Demgegenüber konnte SAWAMOTO {67} aus MnO und CrO_2 bei 1470 K und Drücken oberhalb 5×10^9 Pa (50 kbar) eine Verbindung der Zusammensetzung CrMnO_3 synthetisieren, die in einem triklin verzerrten Ilmenit-Typ kristallisiert und sich bei Normaldruck und 770 K innerhalb von 48 h zu Cr_2O_3 und Mn_2O_3 zersetzt, so daß hiernach die oben genannten Verbindungen nicht stabil sein sollten.

Die Diskussion über diese Thermolyseprodukte wird an anderer Stelle (Abschnitte 3.2.6 und 3.3.7) fortgesetzt. Abschließend möge das umseitig abgebildete Fließdiagramm (Abbildung 3.1.23) die hier geschilderten Verhältnisse nochmals knapp skizzieren.

Abbildung 3.1.23: Fließdiagramm der Sachverhalte, die in Kapitel 3.1 beschrieben wurden.



3.2 Versuche zur Züchtung von $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ -Einkristallen aus Salzschnelzen

Es sind bereits Einkristalle verschiedener binärer und ternärer Chrom- und Manganoxide aus Salzschnelzen gezogen worden (Tabelle 3.2.1). BARKS & ROY {68} und NIELSEN {69} erhielten Kristalle von Cr_2O_3 bzw. Mn_3O_4 aus $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schnelzen. WILKE {70} konnte durch Einsatz von Mangansulfat Mn_2O_3 -Einkristalle aus Na_2SO_4 - bzw. NaCl - LiCl -Schnelzen ziehen. CHAMBERLAND {71} stellte aus einer Natriumchromatschnelze bei $6,5 \times 10^9$ Pa (65 kbar) Druck Kristalle von CrO_2 dar. Bei den Versuchen von NEVRIVA {72} wurden im System $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Kri-

Tabelle 3.2.1: Aufstellung der bislang zur Züchtung von Chrom- und/oder Manganoxiden verwendeten Schnelzmittel.

Substanz	Schnelzmittel	Literatur
Cr_2O_3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	{68}
Mn_3O_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	{69}
Mn_2O_3	Na_2SO_4	{70}
CrO_2	Na_2CrO_4 ($6,5 \times 10^9$ Pa)	{71}
- $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ -		
$x = 0,215$	Bi_2O_3 - B_2O_3	{72}
$x = 0,55$	PbO - PbF_2	{72}
$x = 0,04$	Bi_2O_3 - V_2O_3	{73}
$x = ?$	PbF_2 - PbO - PbO_2	{74}
MnCr_2O_4 (?)	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ - Na_2WO_4	{75}

stalle gefunden, deren stöchiometrischer Parameter x abhängig von der Wahl des Schmelzmittels ist. Aus einer $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ -Schmelze konnte der Autor 2 mm große Kristalle der Zusammensetzung $\text{Mn}_{1,215}\text{Mn}_{1,785}\text{O}_4$ ($x = 0,215$) ziehen. Ein $\text{PbO} - \text{PbF}_2$ -Gemisch als Schmelzmittel ergab 4 mm lange $\text{Mn}_{1,55}\text{Cr}_{1,45}\text{O}_4$ -Kristalle ($x = 0,55$). Den Spinell mit der geringsten Abweichung von der Idealzusammensetzung MnCr_2O_4 erhielten ROSOCOVEC & NEVRIVA {73} bei der Verwendung einer $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ -Schmelze. Der Kristall hatte die Zusammensetzung $\text{Mn}_{1,04}\text{Cr}_{1,96}\text{O}_4$ ($x = 0,04$). WANKLYN & MITARBEITER {74} benutzten in Abweichung zu NEVRIVA eine $\text{PbF}_2 - \text{PbO} - \text{PbO}_2$ -Schmelze. Die genaue Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle wurde von den Autoren nicht angegeben. Sie bezweifeln auch, daß KUNNMAN & MITARBEITER {75} aus einer $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ -Schmelze MnCr_2O_4 erhalten haben und vermuten eher, daß es sich hierbei um Wolframatkristalle gehandelt hat.

Spinelle besitzen ein sehr breites Spektrum an Zusammensetzungen. Es reicht von sehr ähnlichen Ladungs- und Radienverhältnissen der Kationen wie im CrMn_2O_4 ($r_{\text{Cr}^{3+}} = 63$, $r_{\text{Mn}^{2+}} = 80$, $r_{\text{Mn}^{3+}} = 66$ pm) {49} bis zu extremen Unterschieden wie im Natriumwolframat {76}, das als Spinell in der Form $\text{W}[\text{Na}_2]\text{O}_4$ geschrieben werden kann ($r_{\text{Na}^+} = 95$, $r_{\text{W}^{6+}} = 66$ pm) {49}.

Hieraus folgt, daß zur Präparation eines kationenarmen Spinells der Zusammensetzung $\text{Cr}_{1,0}\{\text{Mn}_{1,5}\}\text{O}_4$, wie er von PRIEBE & SABROWSKY {9} beschrieben wurde, die Schmelzmittel so auszuwählen sind, daß möglichst wenig Fremdionen in das System eingebracht werden. Da der Spinell durch thermischen Abbau aus

$\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$ entstehen soll, dessen Darstellung von GRÜGER {3} mit dem Reaktionsschema gemäß (3.1.1) und (3.1.2) (siehe S. 38) beschrieben wurde, kamen als Schmelzmittel zunächst MnSO_4 , Na_2CrO_4 und Na_2SO_4 sowie deren Gemische in Betracht. Diese Substanzen sind alle in Wasser löslich.

Tabelle 3.2.2: Schmelzpunkte der zunächst in Frage kommenden Schmelzmittel.

Schmelzmittel	Schmelzpunkt	Literatur
Na_2SO_4	1157 K	{77}
Na_2CrO_4	1065 K	{78}
MnSO_4	Zersetzung ab 1203 K	{79}
Eutektikum $\text{MnSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$	918 K Zersetzung ab 1424 K	{79}

In Tabelle 3.2.2 sind die Schmelzpunkte dieser Verbindungen aufgelistet. Danach scheidet reines Mangansulfat als Flux aus, da es nicht unzersetzt aufgeschmolzen werden kann. Um eine gute Auflösung des Ausgangsmaterials in dem Schmelzmittel zu erhalten, ist es erforderlich, daß die maximalen Ofentemperaturen nach Möglichkeit weit oberhalb der Schmelztemperatur dieses Gemisches liegen. Die zur Verfügung stehenden Röhren- und Muffelöfen haben eine maximale Arbeitstemperatur von 1370 K (vgl. Abschnitt 2.1). Daher kam zunächst Natriumchromat als Schmelzmittel in Betracht.

Die Schmelzversuche wurden, soweit nicht anders vermerkt, stets nach folgendem Schema durchgeführt:

Das in Abschnitt 3.1.2 (S. 41 - 43) beschriebene: "Ausgangsgemisch" aus Natriumchromat und Mangansulfat und das jeweilige Schmelzmittel wurden in dem angegebenen Verhältnis eingewogen und je nach der Substanzmenge in einem Achat- oder Porzellanmörser zu einer möglichst homogenen Mischung verrieben. Diese wurde dann - wieder je nach Substanzmenge - in einen großen (Inhalt ca. 40 cm³) oder kleinen (Inhalt ca. 20 cm³) Platintiegel bis zu zwei Drittel seiner Höhe gefüllt. Zu dem kleinen Platintiegel war ein passender Platindeckel vorhanden, der große Tiegel wurde mit einem lasierten Porzellan- deckel verschlossen, der im Durchmesser 10 mm größer war als der Tiegel selbst. Es wurde stets nur ein Tiegel in den in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Röhrenofen mit programmierbarer Temperatursteuerung gestellt, ein Thermoelement daneben angebracht und der Ofen nach oben hin mit Glimmer- und Asbestmaterial thermisch isoliert (Abbildung 3.2.1).

Sobald der Ofen mittels Handsteuerung die spätere Endtemperatur erreicht hatte, wurde er programmgesteuert mit etwa 10 K/min auf die Starttemperatur aufgeheizt und über einen längeren Zeitraum bei dieser Temperatur belassen, um eine gute Benetzung des zu lösenden Stoffes durch den Flux zu gewährleisten. Nach dieser Verweilzeit wurde der Ofen wieder programmgesteuert langsam abgekühlt, bis er die eingestellte Endtemperatur erreicht hatte. Dann wurde die Energiezufuhr abgeschaltet und der Ofen auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Der Schmelzkuchen wurde, wenn es möglich war, aus dem Tiegel herausgebrochen und - teilweise vorsortiert - aufgelöst.

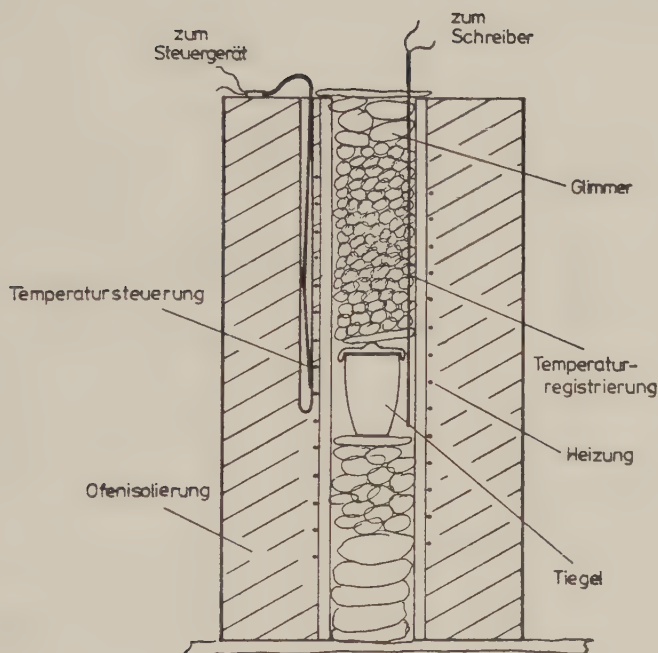
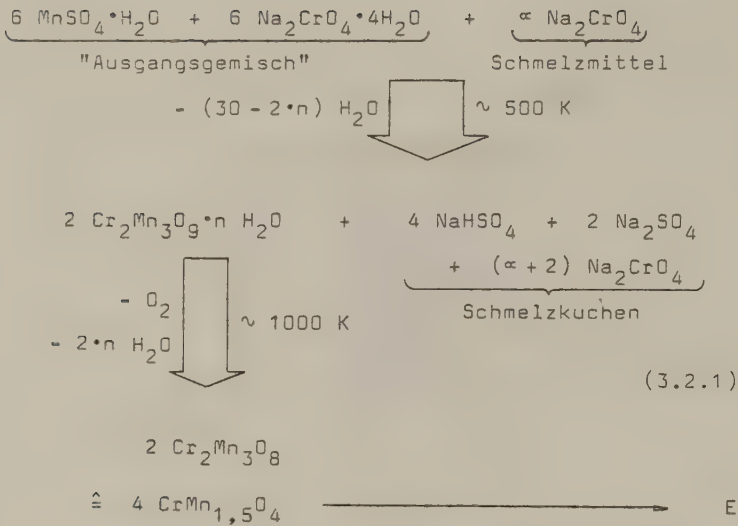


Abbildung 3.2.1: Anordnung in dem für die Salzschnmelzenversuche benützten Röhrenofen.

Es wird im Folgenden zu den einzelnen Schmelzflußexperimenten nur noch kurz die eingesetzte Menge, das Mischungsverhältnis, die Start- und die Endtemperatur, die Verweilzeit und die Abkühlrate angegeben.

3.2.1 Natriumchromat als Flux

Es wurden Einkristalle von $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ aus einer Umsetzung gemäß nachfolgendem Reaktionsschema erwartet:



494,31 mg des "Ausgangsgemisches" wurden mit 28,18 g Natriumchromat, das zuvor bei 450 K entwässert worden war, verrieben (Verhältnis 1 : 57) und in den kleinen Platintiegel gegeben. Die Starttemperatur betrug 1270 K, die Endtemperatur 995 K, die Verweilzeit 14 Stunden. Der Ofen wurde noch nicht per Programm sondern manuell alle Viertelstunde heruntergeregelt, so daß bis 1238 K die Abkühlrate 40 K/h, darunter 10 K/h betrug. In den Zwischenzeiten hielt eine Regelausomatik die eingestellte Temperatur konstant. Dadurch geschah das Abkühlen "treppenweise". Beim Erreichen der 995 K wurde die Energiezufuhr des Ofens abgeschaltet und der Tiegel nach dem vollständigen Erkalten entnommen. Die erstarrte Schmelze war dunkelrot und enthielt eine feinpulverige dunkelbraune Substanz.

Unter dem Mikroskop konnten rote Plättchen beobachtet werden, die von dreieckiger Gestalt und terrassenförmigem Aufbau waren.

Die hauchdünnen Gebilde zerfielen bei leichter mechanischer Beanspruchung.

Tabelle 3.2.3: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^3$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des Chromatschmelzkuchens (VS1).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

orthorhombisch, $a = 582,2 \pm 0,6$, $b = 919,5 \pm 0,5$,

$c = 709,9 \pm 0,6$ pm

Lit(Na_2CrO_4): $a = 586,1$, $b = 925,9$, $c = 713,8$ pm

RG = Cmc₂m - D_{2h}¹⁷, Z = 4 {80}

h k l	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 0	2472	3	2452	+20
1 1 1	3648	7	3629	+19
0 2 1	3996	7	3985	+11
0 0 2	4723	3	4709	+14
2 0 0	7023	5	7000	+23
1 1 2	7180	10	7161	+19
1 3 0	8079	8	8066	+13
2 2 0	9797	5	9807	-10
2 2 1	10953	1	10984	-31
1 3 2	12787	2	12775	+12
0 2 3	13376	2	13403	-27
2 2 2	14533	4	14516	+17
0 4 2	15945	3	15938	+7
1 3 3	18666	1	18662	+4
0 0 4	18838	5	18837	+1
3 1 2	21164	1	21161	+3
3 3 0	22071	1	22066	+5
2 4 2	22939	3	22938	+1
3 1 4	26906	3	26904	+2
4 0 0	27991	1	28000	-9
1 5 3	29874	1	29891	-17

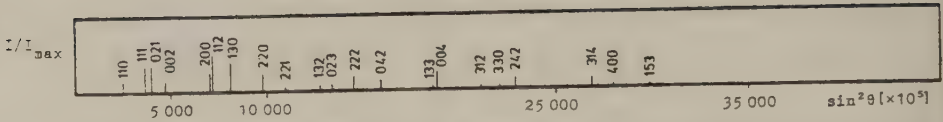


Abbildung 3.2.2: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß der GUINIER-Aufnahme des Chromatschmelzkuchens (VS1).

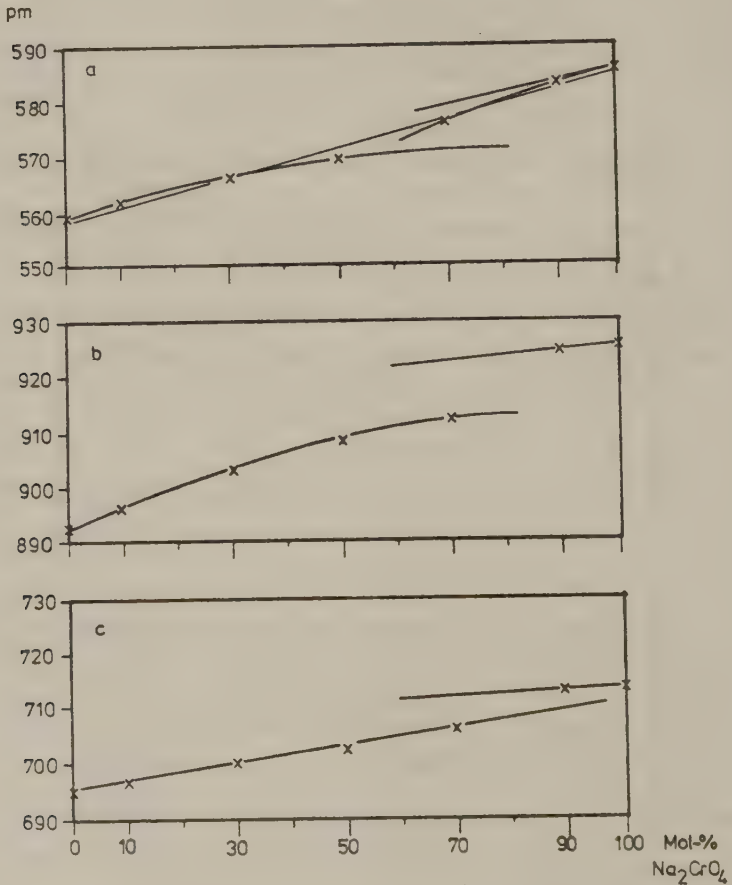


Abbildung 3.2.3: Auftragung der Gitterkonstanten gegen die Zusammensetzung im System Na_2SO_4 -(III) - Na_2CrO_4 nach FISCHMEISTER [81].

$\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot \text{aq}$ entstehen soll, dessen Darstellung von GRÜGER {3} mit dem Reaktionsschema gemäß (3.1.1) und (3.1.2) (siehe S. 38) beschrieben wurde, kamen als Schmelzmittel zunächst MnSO_4 , Na_2CrO_4 und Na_2SO_4 sowie deren Gemische in Betracht. Diese Substanzen sind alle in Wasser löslich.

Tabelle 3.2.2: Schmelzpunkte der zunächst in Frage kommenden Schmelzmittel.		
Schmelzmittel	Schmelzpunkt	Literatur
Na_2SO_4	1157 K	{77}
Na_2CrO_4	1065 K	{78}
MnSO_4	Zersetzung ab 1203 K	{79}
Eutektikum $\text{MnSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$	918 K Zersetzung ab 1424 K	{79}

In Tabelle 3.2.2 sind die Schmelzpunkte dieser Verbindungen aufgelistet. Danach scheidet reines Mangansulfat als Flux aus, da es nicht unzersetzt aufgeschmolzen werden kann. Um eine gute Auflösung des Ausgangsmaterials in dem Schmelzmittel zu erhalten, ist es erforderlich, daß die maximalen Ofentemperaturen nach Möglichkeit weit oberhalb der Schmelztemperatur dieses Gemisches liegen. Die zur Verfügung stehenden Röhren- und Muffelöfen haben eine maximale Arbeitstemperatur von 1370 K (vgl. Abschnitt 2.1). Daher kam zunächst Natriumchromat als Schmelzmittel in Betracht.

Die Schmelzversuche wurden, soweit nicht anders vermerkt, stets nach folgendem Schema durchgeführt:

Das in Abschnitt 3.1.2 (S. 41 - 43) beschriebene: "Ausgangsgemisch" aus Natriumchromat und Mangansulfat und das jeweilige Schmelzmittel wurden in dem angegebenen Verhältnis eingewogen und je nach der Substanzmenge in einem Achat- oder Porzellanmörser zu einer möglichst homogenen Mischung verrieben. Diese wurde dann -wieder je nach Substanzmenge- in einen großen (Inhalt ca. 40 cm³) oder kleinen (Inhalt ca. 20 cm³) Platintiegel bis zu zwei Drittel seiner Höhe gefüllt. Zu dem kleinen Platintiegel war ein passender Platindeckel vorhanden, der große Tiegel wurde mit einem lasierten Porzellandeckel verschlossen, der im Durchmesser 10 mm größer war als der Tiegel selbst. Es wurde stets nur ein Tiegel in den in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Röhrenofen mit programmierbarer Temperatursteuerung gestellt, ein Thermoelement daneben angebracht und der Ofen nach oben hin mit Glimmer- und Asbestmaterial thermisch isoliert (Abbildung 3.2.1).

Sobald der Ofen mittels Handsteuerung die spätere Endtemperatur erreicht hatte, wurde er programmgesteuert mit etwa 10 K/min auf die Starttemperatur aufgeheizt und über einen längeren Zeitraum bei dieser Temperatur belassen, um eine gute Benetzung des zu lösenden Stoffes durch den Flux zu gewährleisten. Nach dieser Verweilzeit wurde der Ofen wieder programmgesteuert langsam abgekühlt, bis er die eingestellte Endtemperatur erreicht hatte. Dann wurde die Energiezufuhr abgeschaltet und der Ofen auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Der Schmelzkuchen wurde, wenn es möglich war, aus dem Tiegel herausgebrochen und - teilweise vorsortiert - aufgelöst.

Die dunkelbraune Substanz (+ VS1), die aus dem Schmelzkuchen ausgelöst werden konnte, enthielt 31,5% Chrom und 39,3% Mangan (Tabelle 3.2.4). Da für diese Substanz angenommen werden kann, daß sie nur aus Chrommanganoxiden besteht, wird davon ausgegangen, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist. Normiert man auf O_4 , so erhält man für das Pulver aus dem Natriumchromatschmelzkuchen die Bruttoformel $Cr_{1,33}Mn_{1,57}O_4$ ($\Sigma ME = 2,90$).

Die GUINIER-Aufnahme dieser Substanz konnte zweiphasig indiziert werden. Demgemäß liegt ein Gemisch aus kubischem Spinell mit der Gitterkonstante $a = 846 \pm 1$ pm und Hausmannit mit den Gitterkonstanten $a = 577 \pm 1$ und $c = 946 \pm 2$ pm, $c/a = 1,64$ vor (Tabelle 3.2.5 und Abbildung 3.2.4).



Abbildung 3.2.4: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß der GUINIER-Aufnahme des Pulvers (VS1) aus der Chromatschmelze; die Kreise (o) kennzeichnen die Reflexe des kubischen Spinell, die Dreiecke (v) jene des Hausmannit.

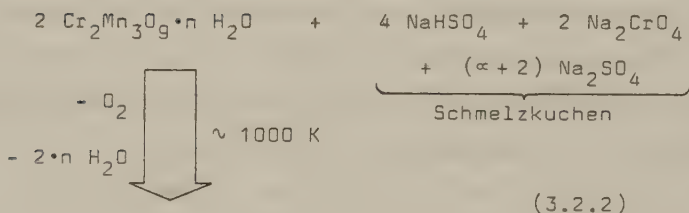
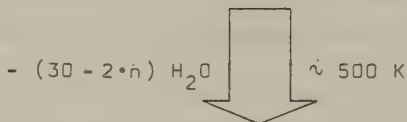
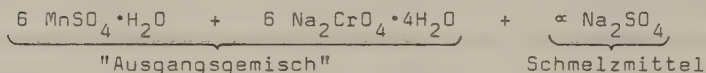
Bei diesem Schmelzversuch entstand eine Spinell-Spezies, die aber feinpulverig und mit Hausmannit verunreinigt war.

3.2.2 Natriumsulfat als Flux

Da mit Natriumchromat als Schmelzmittel offensichtlich keine Kristallisation des gewünschten Spinells ($CrMn_{1,5}O_4$) erfolgte, wurde für die nächsten Untersuchungen Natriumsulfat

als Schmelzmittel verwendet.

Es wurde eine Umsetzung gemäß nachfolgendem Reaktionsschema erwartet:



(3.2.2)



3.2.2.1 Einwaagenverhältnis 1 : 50

2,45 g "Ausgangsgemisch" (vgl. Reaktionsschema (3.2.2)) wurden mit 122,51 g Natriumsulfat (1 : 50) verrieben und 49,77 g davon in den großen Platintiegel gegeben. Die Starttemperatur betrug 1320 K, die Endtemperatur 920 K, die Verweilzeit mehr als 14 Stunden und die Abkühlrate 5 K/h.

Nach Beendigung des Versuchs hatte der Schmelzkuchen in dem Tiegel eine rotorange Färbung. An seinem oberen Rand befand sich ein Ring mit Kristalliten. Der gesamte Regulus wurde in VE-Wasser gegeben, das Schmelzmittel durch Kochen aufgelöst

und die Lösung abfiltriert. Es blieben ein braunes Pulver und rotbraune Nadeln und Plättchen im Filter zurück, die bei 410 K getrocknet wurden (+ VS2). Die Auswertung einer GUINIER-Aufnahme des so erhaltenen Produktes zeigte, daß hier geringe Mengen Hausmannit mit den Gitterkonstanten $a = 578,0 \pm 0,5$ und $c = 950 \pm 1$ pm, $c/a = 1,64$ neben tetragonalem Spinell mit den Gitterkonstanten $a = 599,8 \pm 0,3$ und $c = 844,4 \pm 0,5$ pm, $c/a = 1,408$ vorliegen (Tabelle 3.2.6 und Abbildung 3.2.5).

Tabelle 3.2.6: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des Pulvers aus der Natriumsulfatschmelze (1:50; VS2).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Spinell: tetragonal, $a = 599,8 \pm 0,3$, $c = 844,4 \pm 0,5$ pm,
 $c/a = 1,408$, $RG = I4_1/amd - D_{4h}^{19}$, $Z = 4$

Lit: $a = 590,8$, $c = 875,2$ pm, $c/a = 1,481$ {40}

Hausmannit: tetragonal, $a = 578,0 \pm 0,5$, $c = 950 \pm 1$ pm,
 $c/a = 1,64$, $RG = I4_1/amd - D_{4h}^{19}$, $Z = 4$

Lit: $a = 575$, $c = 942$ pm, $c/a = 1,64$ {83}

		Spinell			Hausmannit		
$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
2475	2	1 0 1	2481	-6	1 0 1	2433	+42
6621	5	1 1 2	6625	-4			
7102	1				2 0 0	7103	-1
7692	3				1 0 3	7694	-2
9078	10	2 1 1	9077	+1			
9520	2				2 1 1	9537	-17
9906	1	2 0 2	9924	-18			
13223	4	2 2 0	13192	+31			
14214	1				2 2 0	14207	+7
19780	1	3 1 2	19818	-38			
22352	6	3 0 3	22329	+23			
26507	8	2 2 4	26503	+4			

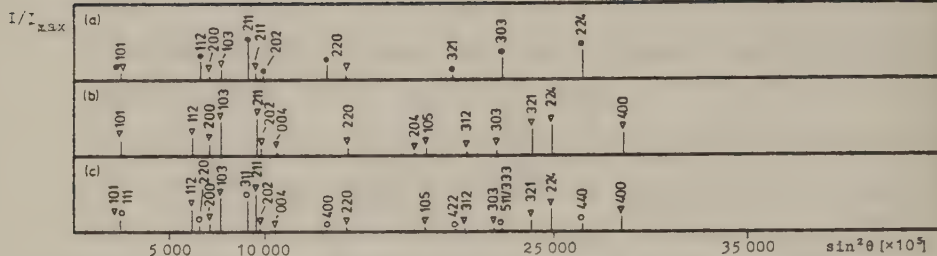


Abbildung 3.2.5: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der Natriumsulfatschmelzen {VS2 (a), VS3a (b) und VS3b (c)}; die offenen Kreise (○) kennzeichnen die Reflexe des kubischen, die gefüllten Kreise (●) jene des tetragonalen Spinell, die Dreiecke (▽) weisen auf die Hausmannit-Reflexe hin.

Analysen des braunen Chrommanganoxid-Pulvers ergaben einen Chromgehalt von 24,5% und einen Mangangehalt von 40,0% (Tabelle 3.2.7). Unter der Annahme, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, errechnet sich eine Bruttoformel von

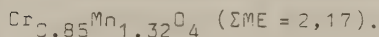


Tabelle 3.2.7: Ergebnisse von Chrom- und Manganbestimmungen an dem Pulver aus der Natriumsulfatschmelze (1:50; VS2).

Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
30,69	7,52	24,5	11,94	38,9
47,27	11,59	24,5	19,47	41,2
Ø		24,5		40,0

3.2.2.2 Einwaagenverhältnis 1 : 20

Restliches Schmelzgemisch des Vorversuchs (1 : 50) wurde mit einer entsprechenden Menge "Ausgangsgemisch" versetzt, so daß das Mischungsverhältnis Substanz zu Flux auf 1 : 20 angereichert wurde. 55,44 g dieser neuen Mischung wurden in den großen Platintiegel gefüllt und in einem Carbidofen auf 1573 K aufgeheizt.* Die Schmelze wurde ebenfalls über Nacht bei dieser Temperatur belassen, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten, und dann mit 5 K/h auf 920 K abgekühlt. Danach wurde sie dem Ofen entnommen und gänzlich auskühlen gelassen.

Der Flux war zu einem gelben Block erstarrt und wies am oberen Ende einen türkisgrünen Rand auf. Die Mitte des Schmelzkuchens war vier Fünftel tief eingefallen. Der Regulus wurde in VE-Wasser aufgelöst. Für die weitere Behandlung wurden zwei Fraktionen unterschieden. Die erste bestand aus den Kristalliten, die nach dem Lösen mit Wasser noch an den Wänden des Platintiegels haften geblieben waren (→ VS3a). Die zweite wurde durch Filtration des aufgelösten Regulus mittels einer Glasfilterfritte erhalten (→ VS3b) und bestand aus einer größeren Anzahl Kristalliten und einem geringen Teil mikrokristallinem Pulver. Beide Fraktionen wurden bei 410 K getrocknet.

Von der Fraktion VS3a konnte auf Grund der geringen Menge nur eine GUINIER-Aufnahme angefertigt werden. Diese zeigte das Vorliegen von Hausmannit mit den Gitterkonstanten $a = 576 \pm 1$, $c = 945 \pm 1$ pm, $c/a = 1,64$ (Tabelle 3.2.8 und Abbildung 3.2.5).

*) Das Aufschmelzen und Abkühlen wurde freundlicherweise am Institut für Mineralogie (Ruhr-Universität Bochum) durchgeführt.

Tabelle 3.2.8: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^3$) gemäß einer GUINIER-Aufnahme der ersten Fraktion des Natriumsulfatschmelzenversuch (1:20; VS3a).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Hausmannit: tetragonal, $a = 576 \pm 1$, $c = 945 \pm 1$ pm,
 $c/a = 1,64$, $RG = I4_1/amd - D_{4h}^{19}$, $Z = 4$

Lit: $a = 575$, $c = 942$ pm, $c/a = 1,64$ {83}

$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
2452	4	1 0 1	2452	0
6222	5	1 1 2	6234	-12
7150	3	2 0 0	7151	-1
7756	9	1 0 3	7769	-13
9602	10	2 1 1	9603	-1
9822	2	2 0 2	9809	+13
10625	1	0 0 4	10633	-8
14330	2	2 2 0	14302	+28
17813	<1	2 0 4	17784	+29
18412	2	1 0 5	18402	+10
20508	1	3 1 2	20536	-28
22039	1	3 0 3	22071	-32
23911	7	3 2 1	23905	+6
24931	8	2 2 4	24935	-4
28615	6	4 0 0	28604	+11

Die Auswertung der GUINIER-Aufnahme der Fraktion VS3b zeigte ebenfalls Reflexe von Hausmannit ($a = 577 \pm 1$, $c = 947 \pm 1$ pm, $c/a = 1,64$). Daneben waren solche eines kubischen Spinells ($a = 847 \pm 1$ pm) vorhanden (Tabelle 3.2.9 und Abbildung 3.2.5 (S. 108)). Bei der Analyse dieses Chrommanganoxid-Gemisches wurden 1,8% Chrom und 69,4% Mangan gefunden (Tabelle 3.2.10). Unter der Annahme, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, und bei Normierung auf O_4 errechnet sich daraus eine Brutto-

formel von $\text{Cr}_{0,08}\text{Mn}_{2,80}\text{O}_4$. Bei Normierung auf O_3 erhält man eine Bruttoformel von $\text{Cr}_{0,06}\text{Mn}_{2,11}\text{O}_3$. Da nur sehr wenig Chrom in der Probe vorliegt, handelt es sich bei der kubischen Spe-

Tabelle 3.2.9: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^3$) gemäß der GUINIER-Aufnahme der zweiten Fraktion des Natriumsulfatschmelzenversuchs (1:20; VS3b).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Hausmannit: tetragonal, $a = 577 \pm 1$, $c = 947 \pm 1$ pm, $c/a = 1,64$,
 $\text{RG} = \text{I4}_1/\text{amd} - \text{D}_{4h}^{19}$, $Z = 4$

Lit: $a = 575$, $c = 942$ pm, $c/a = 1,64$ {83}

Spinell: kubisch, $a = 847 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3m - \text{O}_h^7$, $Z = 8$

Lit: $a = 870$ pm {84}, $a = 842$ pm {85}

		Hausmannit			Spinell		
$\sin^2\theta_{\text{O}}$	I_{O}	h k l	$\sin^2\theta_{\text{c}}$	Δ	h k l	$\sin^2\theta_{\text{c}}$	Δ
2452	3	1 0 1	2444	+8	1 1 1	2483	-31
6197	6	1 1 2	6209	-12			
6600	2				2 2 0	6621	-21
7132	2	2 0 0	7130	+2			
7719	9	1 0 3	7733	-14			
9096	8				3 1 1	9104	-8
9550	10	2 1 1	9573	-23			
9760	1	2 0 2	9774	-14			
10541	<1	0 0 4	10578	-37			
13235	<1				4 0 0	13243	-8
14262	1	2 2 0	14260	+2			
18339	1	1 0 5	18311	+28			
19879	<1				4 2 2	19864	+15
20424	1	3 1 2	20469	-45			
21966	1	3 0 3	21992	-26			
22353	1				511 / 333	22347	+6
23836	3	3 3 1	23833	+3			
24871	6	2 2 4	24838	+33			
26486	2				4 4 0	26486	0
28552	4	4 0 0	28519	+33			

Tabelle 3.2.10: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an der zweiten Fraktion des Natriumsulfatschmelzenversuchs (1:20; VS3b).

Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
25,99	0,52	2,0	17,74	68,3
56,46	0,90	1,6	39,81	70,5
Ø		1,8		69,4

zies sehr wahrscheinlich um eine HT-Modifikation des Mn_3O_4 .

SPEIDEL & MUAN [66], die das Phasendiagramm $Mn_2O_3 - Cr_2O_3$ an Luft untersucht haben, fanden, daß oberhalb von 1436 K eine kubische Mn_3O_4 -Modifikation entsteht, deren Bildungstemperatur mit steigendem Chromgehalt fällt. MC MURDIE & GOLOVATO [84] sowie FAULRING & MITARBEITER [85] erhielten oberhalb 1443 bzw. 1323 K Hochtemperaturmodifikationen des Mn_3O_4 , die im Spinelltyp mit den Gitterkonstanten $a = 870$ pm bzw. 842 pm kristallisieren.

Als Ergebnis dieser Versuche kann festgestellt werden, daß bei den Natriumsulfatschmelzen das "Ausgangsgemisch" durch die Schmelze getrennt wird. Nahezu das gesamte eingesetzte Chrom bleibt als Chromat erhalten und bildet mit dem Natriumsulfat Mischkristalle. Der Mangananteil kristallisiert aus diesen Schmelzen in der Hauptsache als Mn_3O_4 aus.

3.2.3 $Na_2SO_4 - MnSO_4$ als Flux

Bei den zuvor beschriebenen Natriumsulfatschmelzen bildete nahezu das gesamte eingesetzte Chromat mit dem Schmelzmittel

Mischkristalle. Es wurde nun versucht, diese Mischkristallbildung durch Zugabe von überschüssigem Mangansulfat abzuschwächen. Nach GEISSLER & KOHLMAYER {79} weist das System Natriumchromat - Mangansulfat bei 62 Mol-% Mangansulfat ein Schmelzpunktminimum von ungefähr 950 K auf. Gleichzeitig erhöht sich die Zersetzungstemperatur des Mangansulfats auf 1420 K. Nach CALCAGNI & MAROTTA {86} besitzt das Zustandsdiagramm Mangansulfat - Natriumsulfat ein Eutektikum bei einer Zusammensetzung von 54 Mol-% Mangansulfat mit einer Solidustemperatur von 918 K.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurden die nächsten Schmelzversuche mit einer eutektischen Mischung von Mangansulfat und Natriumchromat durchgeführt. Zur Herstellung dieses Gemisches wurden 33,02 g Natriumsulfat und 45,21 g (56,3 Mol-%) Mangansulfat in einem Porzellanmörser möglichst homogen verrieben. Die Umsetzung in der Schmelze sollte in Analogie zu dem Reaktionsschema (3.2.2) (siehe S. 106) stattfinden.

601,56 mg des "Ausgangsgemisches" wurden mit 30,08 g des so bereiteten Schmelzmittels homogenisiert (1 : 50) und in ein Korundbömbchen gefüllt. In einem zweiten Bömbchen wurde 13,68 g der in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebenen Mischung (1 : 50)

- Schmelzmittel Natriumsulfat - eingesetzt, die mit 8,48 g des neu hergestellten eutektischen Schmelzgemisches auf das Verhältnis 1 : 80 verdünnt wurde. Beide Bömbchen wurden in einem HERAEUS-Ofen auf 1230 K aufgeheizt und über Nacht bei dieser Temperatur belassen. Am nächsten Tag wurde der Ofen alle Stunde um 10 K bis zu einer Endtemperatur von 1120 K heruntergeregelt. Die Energiezufuhr wurde abgeschaltet und

der Ofen auskühlen gelassen.

Die beiden Bömbchen wurden in VE-Wasser ausgekocht, wobei sich die Lösungen schwach gelb färbten. Es blieben in beiden Fällen dunkle Pulver und stark verwachsene hohle Gebilde übrig, die bei mechanischer Belastung in dünne Plättchen zerbrachen. Das Pulver enthielt kleine schwarze Kristalle, wobei diejenigen aus der 1 : 50-Schmelze größer waren als jene aus der 1 : 80-Schmelze. Die Produkte wurden nach optischer Durchsicht vereinigt (→ VS4).

Chrom- und Manganbestimmungen an den vereinigten Produkten ergaben 2,5% Chrom und 66,5% Mangan (Tabelle 3.2.11). Nimmt man an, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, und normiert auf O_3 , so erhält man für die Substanz VS4 die Bruttoformel $Cr_{0,08}Mn_{1,87}O_3$ ($\Sigma ME = 1,95$).

Tabelle 3.2.11: Ergebnisse von Chrom- und Manganbestimmungen an dem Eutektschmelzenprodukt (VS4).				
Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
51,64	1,38	2,7	37,27	66,4
56,65	1,34	2,4	37,70	66,6
Ø		2,5		66,5

Eine GUINIER-Aufnahme dieser Substanz zeigte das Vorliegen von Hausmannit mit den Gitterkonstanten $a = 575 \pm 1$, $c = 944 \pm 1$ pm, $c/a = 1,64$ sowie fünf zusätzliche schwache Reflexe, von denen

Tabelle 3.2.12: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) einer GUINIER-Aufnahme des Eutektschmelzenprodukts (VS4).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Hausmannit: $a = 575 \pm 1$, $c = 944 \pm 1$ pm, $c/a = 1,64$,

RG = $I_{41}/a_{md} - D_{4h}^{19}$, $Z = 4$

Lit: $a = 575$, $c = 942$ pm, $c/a = 1,64$ {83}

$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ	Bemerkungen
2480	3	1 0 1	2457	+23	Spinell
6234	4	1 1 2	6245	-11	
6736	2				
7180	3	2 0 0	7167	+13	
7791	10	1 0 3	7781	+10	
8136	1				$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
9267	1				Spinell
9598	10	2 1 1	9624	-26	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
9831	3	2 0 2	9829	+2	
10641	3	0 0 4	10647	-6	
14361	4	2 2 0	14334	+27	
17813	2	2 0 4	17814	-1	
18419	4	1 0 5	18428	-9	
20565	2	3 1 2	20580	-15	
21628	1				
22098	3	3 0 3	22115	-17	
23982	7	3 2 1	23959	+23	
24982	9	2 2 4	24981	+1	
28684	8	4 0 0	28669	+15	
31135	1	4 1 1	31126	+9	
32782	2	3 0 5	32762	+20	
35813	<1	4 2 0	35836	-23	
36452	2	4 1 3	36450	+2	
38494	1	4 2 2	38498	-4	
39415	<1				$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$

drei dem Partreidgeit ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) und zwei einer Spinell-Spezies zugeordnet werden können (Tabelle 3.2.12 und Abbildung 3.2.6). Damit unterscheidet sich das Produkt des Eutektschmelzenversuchs nicht wesentlich von den Produkten aus anderen Salzschmelzen, bei denen reines Natriumsulfat als Schmelzmittel eingesetzt wurde.

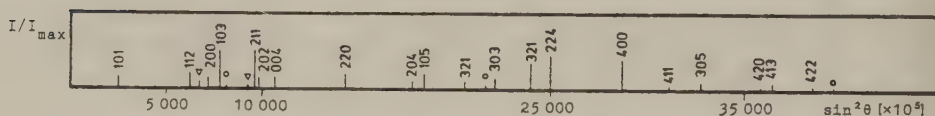
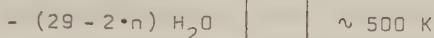
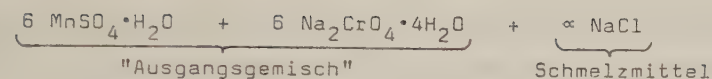


Abbildung 3.2.6: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß der GUINIER-Aufnahme des Eutektschmelzenprodukts (VS4); die offenen Kreise (o) kennzeichnen die Reflexe von Partreidgeit ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$), die Dreiecke (∇) jene des kubischen Spinell, die Reflexe des Hausmannit sind nicht gesondert gekennzeichnet.

3.2.4 Natriumchlorid als Flux

Da Natriumchromat und Natriumsulfat sich als unbrauchbar zur Züchtung von $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ -Einkristallen erwiesen, wurde ein Schmelzmittel gewählt, das keinerlei Mischkristallbildung mit Natriumchromat zeigt. Natriumchlorid und Natriumchromat besitzen in dem binären System lediglich ein Eutektikum mit 78,5 Mol-% Na_2CrO_4 bei 845 K (87). Zudem schmilzt Natriumchlorid bereits bei 1074 K und ist in Wasser gut löslich (11), so daß es nach dem Erstarren leicht von den Reaktionsprodukten abzutrennen ist.

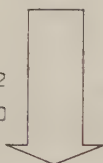
Es wurde eine Umsetzung gemäß folgendem Reaktionsschema erwartet:



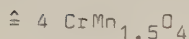
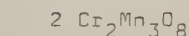
Schmelzkuchen



$\sim 1000 \text{ K}$



(3.2.3)



E.K.

3,15 g "Ausgangsgemisch" und 31,5 g Natriumchlorid (1 : 10) wurden miteinander verrieben und in den kleinen Platintiegel gegeben. Die Starttemperatur betrug 1270 K, die Endtemperatur 770 K, die Verweilzeit zwölf Stunden und die Abkühlrate 5 K/h. Nach der Entnahme aus dem Ofen wies der Platintiegel einen dunkelroten Schmelzkuchen auf, der von Kanälen mit schwarzer Substanz durchzogen war. An der Tiegelwandung oberhalb der Schmelze war ein Kranz von gelb gefärbtem Flux zu sehen, in dem kleine Kristallite eingebettet waren. Die größte Produktmenge befand sich am Boden des Tiegels.

Der obere Rand des Regulus wurde getrennt in Wasser gelöst (+ VSSa). Die darin enthaltenen Kristalle waren zum großen Teil stark verwachsen. Ein Exemplar von ihnen, das am gleichmäßigsten erschien, wurde mittels eines Glasfadens auf einem Goniometerkopf montiert. Justieraufnahmen dieses Kristalls

zeigten zwar Fremdreflexe, es war aber dennoch möglich, aus einer Drehkristall- und einer WEISSENBERG-Aufnahme die Zellmetrik des aufgeklebten Kristalls zu bestimmen. Danach lag hier Hausmannit mit den Gitterkonstanten $a = 580$ und $c = 948$ pm, $c/a = 1,63$ vor.

Tabelle 3.2.13: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß einer GUINIER-Aufnahme der Kristallite aus der Natriumchloridschmelze (VS5a).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Partreidgeit: kubisch, $a = 942 \pm 1$ pm, RG = Ia3 - T_h⁷, Z = 16

Lit: $a = 944,1$ pm {32}

Hausmannit: tetragonal, $a = 577 \pm 1$, $c = 946 \pm 1$ pm, $c/a = 1,64$, RG = I4₁/amd - D_{4h}¹⁹, Z = 4

Lit: $a = 575$, $c = 942$ pm, $c/a = 1,64$ {83}

		Partreidgeit			Hausmannit		
$\sin^2\theta_c$	I_o	hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ	hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ
2449	1				1 0 1	2445	+4
4012	4	2 1 1	4012	0			
6180	1				1 1 2	6217	-37
7748	3				1 0 3	7749	-1
8030	10	2 2 2	8024	+6			
9545	4				2 1 1	9575	-30
10685	5	4 0 0	10698	-13			
14709	2	3 3 2	14710	-1			
17357	2	4 3 1	17385	-28			
18362	1				1 0 5	18357	+5
21427	8	4 4 0	21397	+30	.		
23848	<1				3 2 1	23833	+15
24870	1				2 2 4	24867	+3
29444	6	6 2 2	29421	+23			

Eine GUINIER-Aufnahme der Kristallite konnte als Gemisch von Hausmannit mit den Gitterkonstanten $a = 577 \pm 1$, $c = 946 \pm 1$ pm, $c/a = 1,64$ und Partreidgit mit der Gitterkonstante $a = 942 \pm 1$ pm indiziert werden (Tabelle 3.2.13 und Abbildung 3.2.7).

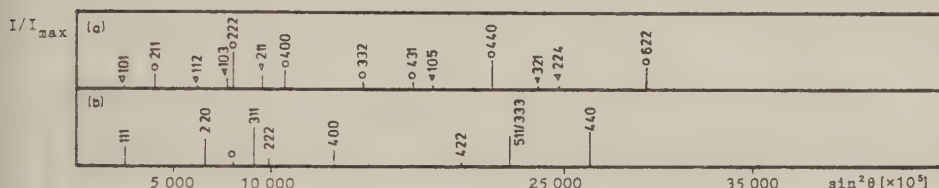


Abbildung 3.2.7: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der Produkte aus der Natriumchloridschmelze {VS5a (a) und VS5b (b)}; die Kreise ($\circ$) kennzeichnen die Reflexe des Partreidgit (α - Mn_2O_3), die Dreiecke (∇) jene des Hausmannit, die Reflexe des kubischen Spinells (b) sind nicht gesondert gekennzeichnet.

Chrom- und Manganbestimmungen an den Kristalliten ergaben 6,1% Chrom und 63,0% Mangan (vgl. Tabelle 3.2.14). Nimmt man an, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, und normiert auf O_3 , so errechnet sich daraus eine Bruttoformel von $Cr_{0,18}Mn_{1,79}O_3$ ($\Sigma ME = 1,97$).

Tabelle 3.2.14: Ergebnisse von Chrom- und Manganbestimmungen an den Kristalliten aus der Natriumchloridschmelze (VS5a).

Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
23,99	1,58	6,6	15,02	62,6
41,78	2,37	5,7	26,51	63,5
$\emptyset$		6,1		63,0

Nach dem Auflösen des übrigen Schmelzkuchens in VE-Wasser konnte ein schwarzes mikrokristallines Pulver abfiltriert werden, das nach dem Trocknen einen braunen Schimmer aufwies (+ VS5b). Eine GUINIER-Aufnahme der Substanz zeigte neben Spinell-Reflexen (kubisch, $a = 847,0 \pm 0,6$ pm) den stärksten Reflex von Partreidigkeit (Tabelle 3.2.15 und Abbildung 3.2.7).

Tabelle 3.2.15: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des mikrokristallinen Pulvers aus der Natriumchloridschmelze (VS5b).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

kubisch, $a = 847,0 \pm 0,6$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
2479	5	1 1 1	2481	-2
6623	7	2 2 0	6615	+8
8035	1	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$		
9085	10	3 1 1	9096	-11
9916	2	2 2 2	9923	-7
13235	4	4 0 0	13231	+4
19844	1	4 2 2	19846	-2
22349	8	511 / 333	22327	+22
26472	9	4 4 0	26462	+10

Das mikrokristalline Pulver (VS5b) wurde auf seinen Chrom-, Mangan- und Sauerstoffgehalt hin analysiert. Aus den Analysenwerten (Tabelle 3.2.16) errechnet sich bei Normierung auf $\Sigma ME = 3$ eine Bruttoformel von $\text{Cr}_{1,26}\text{Mn}_{1,74}\text{O}_{3,99}$. Bei dieser Summenformel ist zu berücksichtigen, daß hiermit nur 96% der Substanz beschrieben werden. Flammenphotometrisch wurde als weitere Komponente Natrium gefunden.

Tabelle 3.2.16: Ergebnisse der Chrom-, Mangan- und Sauerstoffbestimmungen an dem mikrokristallinen Pulver aus der Natriumchloridschmelze (VS5b).

Ew. [mg]	Chrom		Mangan		Sauerstoff*		
	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg _a]	[mg _g]	[%]
61,62	16,62	27,0	25,25	41,0	1,00 11,02 27,2		
55,36	15,88	28,7	22,39	40,4			
Ø		27,8		40,7			
40,56							
Σ							95,7
*) nach der NOVAK-POLLERT-Methode {23}.							

Durch die Verwendung von Natriumchlorid als Schmelzmittel konnte tatsächlich eine Mischkristallbildung verhindert werden und der Chromanteil des "Ausgangsgemisches" findet sich in den Oxiden wieder. Allerdings wurde nur Hausmannit kristallin erhalten. Auf die Natur des schwarzen Pulvers, das zusätzlich als "Bodenkörper" erhalten wurde, wird an anderer Stelle eingegangen werden (Abschnitte 3.2.6 und 3.3.7).

3.2.5 Natriumtetraborat als Flux

Da aus Natriumtetraboratschmelzen bereits Einkristalle von Cr_2O_3 und Mn_3O_4 gezüchtet werden konnten {68,69}, kann es unter Umständen auch möglich sein, Kristalle eines ternären Chrommanganoxids zu erhalten. Natriumtetraborat schmilzt bei 1014 K {11} und ist löslich in verdünnter Salpetersäure {69}.

Wie ein Vorversuch zeigte, stellt Natriumtetraborat ein sehr gutes Lösungsmittel für das "Ausgangsgemisch" aus Mangan-

sulfat und Natriumchromat dar (Boratbildung), so daß bei zu hoher Schmelzmittelkonzentration nach dem Ende des Versuchs fast nur säurelösliche Produkte vorlagen. Daher ist bei dem hier beschriebenen Experiment das Substanzverhältnis 2 : 1 ("Ausgangsgemisch" / Flux) gewählt worden.

20,16 g "Ausgangsgemisch" wurden mit 10,08 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ verrieben und in den großen Platintiegel gefüllt. Die Starttemperatur betrug 1320 K, die Endtemperatur 770 K, die Verweilzeit 20 Stunden und die Abkühlrate 10 K/h. Als der Ofen beim Auskühlen 470 K erreicht hatte, wurde der Tiegel entnommen.

Das Schmelzmittel hatte den Porzellandeckel verklebt. Der gelbe Regulus, der sich in dem Tiegel befand, war stark gesintert und hatte sich im oberen Drittel von der Wand gelöst. Er enthielt unter seiner Oberfläche rotbraun schimmernde Kristalle, sein Kern enthielt mikrokristallines Material. In Bodennähe des Regulus war die Konzentration des mikrokristallinen Pulvers am höchsten.

Das Schmelzmittel wurde in 400 cm³ 25%iger Salpetersäure gelöst. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und es blieb ein feinkörniges dunkles Pulver (→ V56) übrig, das mittels eines BÜCHNER-Trichters abgesaugt und bei 410 K im Trockenschrank getrocknet wurde.

Das Pulver wurde unter dem Mikroskop auf Kristalle hin durchgesehen. Die meisten davon waren stark miteinander verwachsen. Die Abbildung 3.2.8 zeigt den Habitus solcher verwachsener Gebilde. Ein Kristall, der am regelmäßigsten gewachsen schien, wurde auf einen Glasfaden geklebt und auf

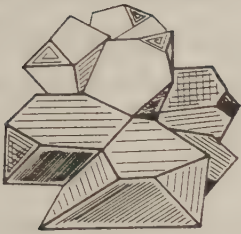


Abbildung 3.2.8: Schematische Darstellung der aus einer Boratschmelze erhaltenen stark verwachsenen Kristalle.

einem Goniometerkopf befestigt. Eine Drehkristallaufnahme des justierten Kristalls ergab einen Schichtlinienabstand von 596 pm. Dies entspricht einer Flächendiagonale im MnCr_2O_4 -Spinell, denn für eine Gitterkonstante von 843 pm errechnet sich ein d_{110} -Wert von 596 pm. Der Kristall ging bei dem Versuch, ihn auf eine Achse umzusetzen, verloren. Eine

Tabelle 3.2.17: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme von $\text{Mn}_{1,20}\text{Cr}_{1,80}\text{O}_4$ aus einer Natriumtetraboratschmelze (VS6).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

kubisch, $a = 843 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$, $Z = 8$

Lit: 843,6 pm {88}

$h \ k \ l$	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2486	2	2502	-16
2 2 0	6659	3	6673	-14
3 1 1	9153	10	9175	-22
2 2 2	9994	1	10009	-15
4 0 0	13319	4	13345	-26
4 2 2	20022	3	20018	+4
511 / 333	22508	6	22520	-12
4 4 0	26718	7	26691	+27
5 3 1	29207	<1	29193	+14
6 2 0	33335	<1	33363	-28
5 3 3	35861	2	35866	-5
6 2 2	36644	1	36700	-56
4 4 4	40113	1	40036	+77

GUINIER-Aufnahme des Pulvers bestätigte die Auswertung der Einkristalluntersuchung. Die Pulveraufnahme konnte mit einer Gitterkonstante von $a = 843 \pm 1$ pm indiziert werden (Tabelle 3.2.17 und Abbildung 3.2.9).

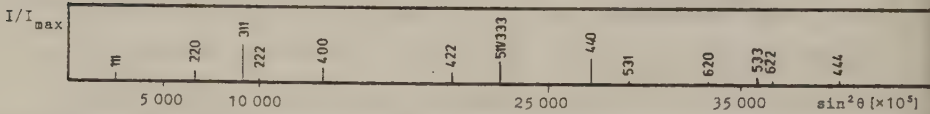


Abbildung 3.2.9: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß der GUINIER-Aufnahme des aus einer Natriumtetraaboratschmelze erhaltenen $\text{Mn}_{1,20}\text{Cr}_{1,80}\text{O}_4$ (VS6).

Ein Versuch, die Kristalle von dem anhaftenden Pulver durch Lösen desselben in einem Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisch (vgl. Abschnitt 2.7.1) zu reinigen, scheiterte, da sich die gesamte Substanz löste. Diese Lösung wurde dann dazu benutzt, den Chrom- und Mangan Gehalt der Probe zu bestimmen. Hierbei wurden 41,4% Chrom und 29,2% Mangan gefunden (Tabelle 3.2.18). Unter der Annahme, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, errechnet sich bei einer Normierung auf $\Sigma \text{ME} = 3$ eine Formel von $\text{Mn}_{1,20}\text{Cr}_{1,80}\text{O}_{4,00}$.

Tabelle 3.2.18: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmung an $\text{Mn}_{1,20}\text{Cr}_{1,80}\text{O}_4$ aus einer Natriumtetraaboratschmelze (VS6).

Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
1579,94	653,74	41,4	462,02	29,2

3.2.6 Diskussion der Ergebnisse

Die Versuche zur Darstellung kristallinen Materials eines kationenarmen Spinells ($\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$) wurden an dieser Stelle abgebrochen.

Die Ergebnisse der Salzschnmelzenversuche sind in Tabelle 3.2.19 zusammengefaßt. Bei keinem der Versuche wurde einkristallines $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ erhalten. Da bei allen Versuchen die gleiche Ausgangssubstanz zur Verwendung kam, zeigt sich deutlich, daß die Zusammensetzung der in Salzschnmelzen gezüchteten Kristalle in erster Linie von der Zusammensetzung des Schmelzmittels abhängt. Diese Beobachtung wird durch die Arbeiten von NEVRIVA und ROSOCOVEC [72,73] bestätigt.

In $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schmelzen wurden bereits Cr_2O_3 - und Mn_3O_4 -Kristalle gezüchtet [68,69]. Die in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen Ergebnisse bestätigen die Vermutung, daß es ebenfalls möglich ist, einen ternären Chrom-Mangan-Spinell mittels dieses Fluxes zu züchten. Sowohl die Zusammensetzung ($\text{Mn}_{1,20}\text{Cr}_{1,80}\text{O}_4$, $x = 0,20$, VS6) als auch die Gitterkonstante ($a = 843 \text{ pm}$) fügen sich in die Reihe der gut untersuchten $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ -Spinelle ein [72,73]. Daher tragen diese Ergebnisse nicht weiter zur Kenntnis über kationenarme Spinelle bei.

Bei der Verwendung von Natriumsulfat (= Mangansulfat) als Schmelzmittel wurden mit Chrom dotierte Manganoxide erhalten. Von Interesse ist bei diesen Versuchen, daß bereits ein geringer Chromgehalt die kubische Spinellmodifikation* stabilisiert.

*) Rechnet man die tetragonal innenzentrierten Gitterkonstan-

Tabelle 3.2.19: Ergebnisse der Experimente aus Kapitel 3.2.

Schmelzmittel	Verhältnis Substanzt / Schmelzm.	T _{max} [K]	T _{max} [K]	Abkühlrate	Produkte
VS1	Na_2CrO_4	1 : 57	1270	995	40 K/h
					Na_2CrO_4 - Na_2SO_4 + kub. Spinell (a = 846 pm) + Haus- mannit ($\text{Cr}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_4$)
VS2	Na_2SO_4	1 : 50	1320	920	5 K/h
					inverser Spinell + Hausmannit ($\text{Cr}_{0.65}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_4$)
VS3	Na_2SO_4	1 : 20	1573	920	5 K/h
					kub. Spinell (a = 847 pm) + Hausmannit ($\text{Cr}_{0.65}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_4$)
VS4	Na_2SO_4 - MnSO_4	a) 1 : 50 b) 1 : 80	1270	1120	10 K/h
					Hausmannit (+ Part- reidgett + Spinell) ($\text{Cr}_{0.65}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_3$)
VS5	NaCl	1 : 10	1270	770	5 K/h
					a) Kristalle: Hausmannit + Partreid- gett ($\text{Cr}_{0.65}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_3$) b) Pulver: kub. Spinell (a = 847 pm) (+ Partreidgett) { $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.59}$ (+ Na) }
VS6	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	2 : 1	1320	620	10 K/h
					kub. Spinell (a = 843 pm) ($\text{Mn}_{0.20}\text{Cr}_{0.80}\text{O}_4$)

†) Substanz: "Ausgangsgemisch" aus Natriumchromat und Mangansulfat

siert, wobei es sich hierbei sehr wahrscheinlich um die HT-Modifikation des Mn_3O_4 handelt (vgl. Abschnitt 3.2.2.2). Bei Verwendung von Natriumchromat statt Natriumsulfat als Schmelzmittel erhöht sich der Chromgehalt in den Proben.

Die weitaus interessanteren Ergebnisse wurden bei Verwendung von NaCl als Schmelzmittel (VS5; Abschnitt 3.2.4) gefunden. Aus dieser Schmelze kristallisieren Manganoxide aus. Das Vorhandensein von einem geringen Anteil Hausmannit (Mn_3O_4) neben Partreidgeit ($\alpha\text{-}Mn_2O_3$) bei der Gesamtzusammensetzung $Cr_{0,18}Mn_{1,79}O_3$ ($\Sigma ME = 1,97$) kann nicht nach BRICKER {33} erklärt werden, der ein $\gamma\text{-}Mn_2O_3$ mit Hausmannitstruktur aus einer wässrigen Suspension von Mn_3O_4 darstellen konnte, da dieses stark wasserhaltig ist (Zusammensetzung $MnO_{1,442} \cdot 0,49H_2O$).

LE BLANC & WEHNER {12} fanden, daß man Hausmannit bis zu einer Zusammensetzung von $Mn_{2,82}O_4$ ($Mn_{2,11}O_3$) aufoxidieren kann, ohne daß sich die Struktur ändert. Ähnliches gilt auch für Partreidgeit, das ohne Strukturänderung bis zu einer Zusammensetzung von $Mn_{1,90}O_3$ aufoxidiert werden kann. Bei dem erwähnten Kristallgemisch, das sich in dem oberen Rand des Schmelzkuchens befand und aus Partreidgeit und Hausmannit mit der Bruttozusammensetzung $ME_{1,97}O_3$ bestand, liegen daher ähnlich wie in den oben genannten Fällen die beiden Strukturtypen mit Phasenbreiten nebeneinander vor.

Zusätzlich zu den Kristallen war unten im Tiegel und innerhalb der Schmelze ein "Bodensatz" eines schwarzen Pulvers ent-

ten des Präparats VS2 ($a = 599,8$, $c = 844,4$ pm) in ein flächenzentriertes System um ($a' = \sqrt{2} \cdot a$), so erhält man ein a' von 848,2 pm, das sich nur wenig von der Länge der c -Achse unterscheidet.

standen. Dieser erwies sich als kubischer Spinell mit geringen Mengen von Partreidgeit. Betrachtet man nur den analysierten Chrom- und Mangangehalt und nimmt an, daß der Rest ($\rightarrow 31,5\%$) Sauerstoff ist, so erhält man als Zusammensetzung $\text{Cr}_{0,81}\text{Mn}_{1,13}\text{O}_3$ ($\Sigma\text{ME} = 1,94$). Bei dieser Substanz wurde eine Sauerstoffbestimmung nach der NOVAK-POLLERT-Methode [23] durchgeführt, bei der jedoch $27,2\%$ Sauerstoff gefunden wurden, womit sich die Zusammensetzung $\text{Cr}_{1,26}\text{Mn}_{1,74}\text{O}_{3,99}$ errechnet.

Außerdem wurde flammenphotometrisch Natrium in der Probe nachgewiesen. Dieses Natrium könnte einerseits als Einschlüsse des Schmelzmittels (NaCl) in der Probe vorliegen oder als Na_2O in den Spinell eingebaut sein. Geht man von der letzteren Möglichkeit aus, so erhält man die Formel $0,16\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_{1,26}\text{Mn}_{1,74}\text{O}_{3,99}$. Durch Zusammenziehen des Sauerstoffgehalts und Normieren auf O_4 gelangt man zu der Formel $\text{Na}_{0,31}\text{Cr}_{1,21}\text{Mn}_{1,68}\text{O}_4$ ($\Sigma\text{ME} = 3,20$). Dieses würde bedeuten, daß in die Spinell-Struktur nicht nur das wesentlich größere Na^+ -Ion ($r = 95 \text{ pm}$ [49]), das bislang lediglich neben den wesentlich kleineren W^{6+} - und Mo^{6+} -Ionen in Spinellen beobachtet wurde [76], eingebaut werden müßte, sondern darüberhinaus auch kationische Zwischengitterplätze belegt würden. Diese Annahme erscheint unwahrscheinlich. Dagegen ist es plausibler, daß es sich bei dem Natriumgehalt um Einschlüsse von Schmelzmittel handelt, das ebenfalls eine kubisch flächenzentrierte Struktur aufweist. Die Diskussion dieser Beobachtung wird in Abschnitt 3.3.7 fortgesetzt. Sie zeigt aber, mit welchen Schwierigkeiten man es zu tun hat, wenn man die Analysenergebnisse im Hinblick auf die möglichen "Strukturen" diskutieren will.

3.3 Darstellung von und Untersuchungen an $\text{Cr}_{1,1}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$

3.3.1 Reaktion von tetragonalem Spinell in stark saurer Lösung

In dem Kapitel 3.1 wurde berichtet, daß die thermischen Abbauprodukte von $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot aq$ lediglich mit VE-Wasser gewaschen wurden, um das als Nebenprodukt entstehende Natriumsulfat und -chromat zu entfernen. Unter Umständen sind aber noch Chrom- oder Manganoxide als Verunreinigung in den Proben, die röntgenographisch nicht erfaßt worden sind. In den nachfolgenden Versuchen sollte geklärt werden, ob durch verdünnte Salzsäure die denkbaren Verunreinigungen aus den Proben herausgelöst werden können.

Jeweils ca. 5 g des "Ausgangsgemisches" aus Natriumchromat und Mangansulfat (vgl. Abschnitt 3.1.2; S. 41) ($\rightarrow$ A) sowie eines Chrommanganoxidhydrates mit der Summenformel $\text{Cr}_{1,72}\text{Mn}_{3,28}\text{O}_{8,44} \cdot 2,71\text{H}_2\text{O}$ ($\rightarrow$ B) wurden in ein Korundbömbchen gefüllt und drei Tage bei 1170 K in einem HERAEUS-Ofen getempert. Das Bömbchen mit der Substanz (A) enthielt nach dem Tempern eine dunkelbraune Substanz, die gesintert war. Das Sintern rührte von den Na_2SO_4 - Na_2CrO_4 - Anteilen her, die bei den oben genannten Versuchsbedingungen geschmolzen sind. Das Bömbchen mit der Substanz (B) enthielt demgegenüber ein lockeres hellbraunes Pulver und war innen durch Chromatbildung gelb gefärbt. Bei beiden Substanzen wurde der Chrom- und Mangan-gehalt bestimmt (Tabelle 3.3.1). Demnach enthält (A) 18,2% Chrom und 18,9% Mangan, das Chrom / Mangan-Verhältnis beträgt 1 : 0,98. (B) enthält 24,1% Chrom und 46,8% Mangan, das Chrom / Mangan-Verhältnis beträgt hier 1 : 1,84; aus der Analyse er-

rechnet sich eine Summenformel von $\text{Cr}_{1,06}\text{Mn}_{1,94}\text{O}_{4,15}$ (Tabelle 3.3.1).

Tabelle 3.3.1: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an den bei 1170 K getemperten Produkten (A) und (B) vor und nach dem Waschen mit Wasser.				
Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
	- (A) -			
62,01	11,28	18,2	11,70	18,9
	- (B) -			
56,11	13,54	24,1	26,26	46,8
	- A(H ₂ O) -			
54,80	18,83	34,4	19,80	36,1
	- A(HCl) -			
65,46	22,52	34,4	23,37	35,7
	- B(H ₂ O) -			
50,48	12,14	24,0	23,74	47,0

Es wurden GUINIER-Aufnahmen von beiden Präparaten angefertigt. (A) kann zweiphasig als Gemisch aus Spinell (kubisch, $a = 846 \pm 1$ pm) und Mischkristall ($\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CrO}_4$, orthorhombisch, $a = 697,1 \pm 0,6$, $b = 893,9 \pm 0,6$, $c = 561 \pm 1$ pm) (Tabelle 3.3.2 und Abbildung 3.3.1) indiziert werden. Trägt man gemäß FISCHMEISTER [81] die Gitterkonstanten der Mischkristalle gegen die Zusammensetzung auf (Abbildung 3.3.3), so erhält man für diese Substanz einen Chromatanteil von etwa 7 Mol-%. Die

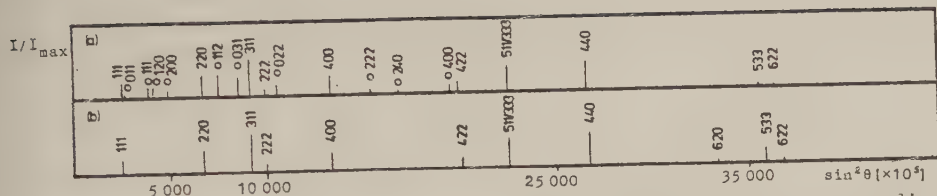


Abbildung 3.3.1: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der Substanzen (A) (a), und A(H₂O) bzw. A(HCl) (b); die Kreise (o) kennzeichnen die Reflexe des Mischkristall, die Reflexe des Spinell sind nicht gesondert gekennzeichnet.

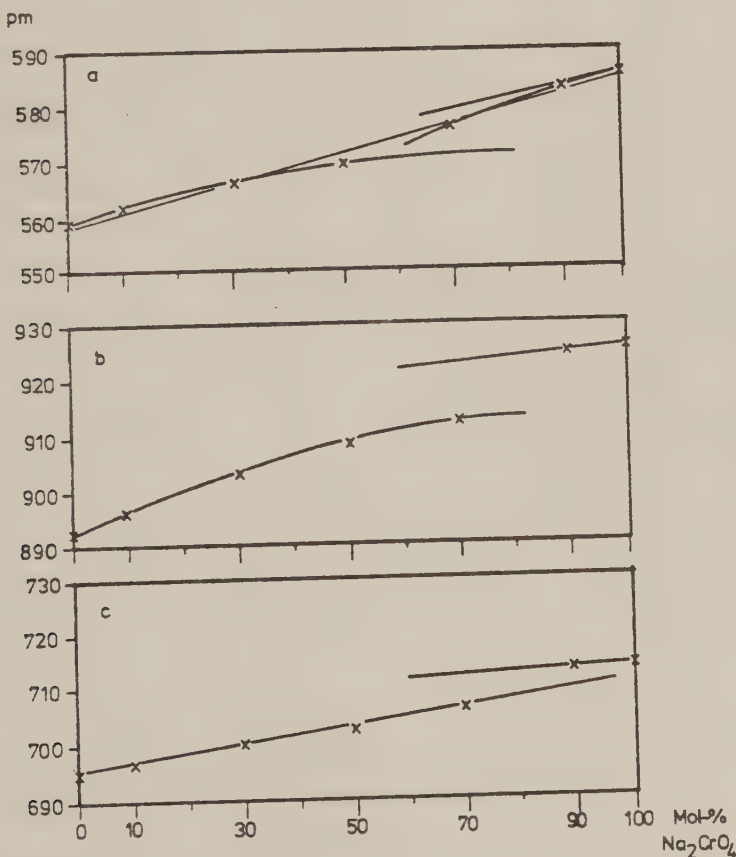


Abbildung 3.3.2: Auftragung der Gitterkonstanten gegen die Zusammensetzung im System Na₂SO₄-(III) — Na₂CrO₄ nach FISCHMEISTER [81].

Tabelle 3.3.2: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme der Substanz (A).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

Spinell: kubisch, $a = 846 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

Mischkristall: orthorhombisch, $a = 697,1 \pm 0,6$, $b = 893,9 \pm 0,6$,
 $c = 561 \pm 1$ pm, $RG = Cmc2_1 - D_{2h}^{17}$, $Z = 4$

$\sin^2\theta_o$ I_o		Spinell			Mischkristall		
		hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ	hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ
2498	4	1 1 1	2487	+11			
2642	1				0 1 1	2630	+12
3858	3				1 1 1	3851	+7
4185	3				1 2 0	4191	-6
4888	2				2 0 0	4883	+5
6648	6	2 2 0	6633	+15			
7530	6				1 1 2	7513	+17
8549	5				0 3 1	8570	-21
9133	10	3 1 1	9120	+13			
9969	2	2 2 2	9949	+20			
10530	3				0 2 2	10519	+11
13284	5	4 0 0	13265	+19			
15388	1				2 2 2	15402	-14
16776	<1				2 4 0	16764	+12
19527	2				4 0 0	19532	-5
19934	3	4 2 2	19898	+36			
22451	7	5 1 1 / 3 3 3	22385	+66			
26576	8	4 4 0	26531	+45			
35615	1	5 3 3	35650	-35			
36402	1	6 2 2	36480	-78			

I/I_{max}

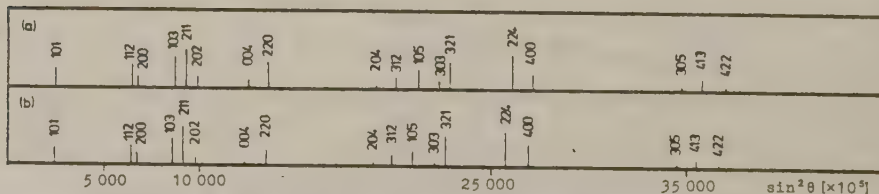


Abbildung 3.3.3: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der Substanzen (B) (a) und $B(H_2O)$ (b).

GUINIER-Aufnahme von (B) ist gemäß einem tetragonalen Spinell einphasig mit den Gitterkonstanten $a = 591 \pm 1$, $c = 871 \pm 1$ pm, $c/a = 1,47$ indizierbar (Tabelle 3.3.3 und Abbildung 3.3.3).

Tabelle 3.3.3: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme der Substanzen (B) und $B(H_2O)$.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

(B): tetragonal, $a = 591 \pm 1$, $c = 871 \pm 1$ pm, $c/a = 1,47$

$B(H_2O)$: tetragonal, $a = 594 \pm 1$, $c = 877 \pm 1$ pm, $c/a = 1,48$

Lit: tetragonal, $a = 590,4$, $c = 875,6$ pm, $c/a = 1,483$ {40}

RG = $I_{41}/amd - D_{4h}^{19}$, $Z = 4$

hkl	(B)				$B(H_2O)$			
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 0 1	2482	5	2478	+4	2436	4	2452	-16
1 1 2	6519	6	6519	0	6446	5	6448	-2
2 0 0	6792	3	6784	+8	6724	3	6727	-3
1 0 3	8715	8	8732	-17	8589	7	8628	-39
2 1 1	9254	10	9261	-7	9139	10	9173	-34
2 0 2	9916	3	9911	+5	9781	2	9808	-27
0 0 4	12530	2	12509	+21	12323	<1	12351	-28
2 2 0	13587	6	13567	+20	13426	4	13441	-15
2 0 4	19329	1	19293	+36	19117	<1	19072	+45
3 1 2	20093	3	20086	+7	19920	3	19889	+31
1 0 5	21248	5	21241	+7	20974	4	20979	-5
3 0 3	22336	2	22299	+37	22116	1	22069	+47
3 2 1	22885	7	22829	+56	22644	8	22614	+30
2 2 4	26072	9	26076	-4	25769	9	25792	-23
4 0 0	27144	4	27135	+9	26890	6	26908	-18
3 0 5	34778	1	34808	-30	34440	<1	34420	+20
4 1 3	35815	3	35867	-52	35486	2	35510	-24
4 2 2	37025	1	37045	-20	36663	<1	36691	-28

Zunächst wurden 750 mg (A) und 500 mg (B), wie schon bei den früheren Versuchen, mit je 100 ml VE-Wasser zehn Minuten lang gekocht. Von beiden gewaschenen Präparaten wurden wieder der Chrom- und Mangangehalt bestimmt, sowie GUINIER-Aufnahmen davon angefertigt.

Bei der Probe A(H₂O) war die Änderung durch das Waschen am stärksten. Der Chromgehalt betrug jetzt 34,4% und der Mangangehalt 36,1% (Tabelle 3.3.1). Daraus errechnet sich mit ZME = 3 eine Summenformel von Cr_{1,50}Mn_{1,50}O_{4,20}. Die GUINIER-Aufnahme dieser Substanz zeigt nur noch jene Reflexe, die der Spinell-Spezies zugeordnet werden können (Tabelle 3.3.4 und Abbildung 3.3.1). Die Aufnahme konnte kubisch mit a = 842±1 pm indiziert werden.

Tabelle 3.3.4: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß GUINIER-Aufnahmen der Substanzen A(H₂O) und A(HCl).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

kubisch, a = 842±1 pm, RG = Fd3m - O_h⁷, Z = 8

h k l	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2504	4	2508	-4
2 2 0	6686	6	6689	-3
3 1 1	9193	10	9197	-4
2 2 2	10006	2	10033	-27
4 0 0	13352	5	13378	-26
4 2 2	20083	3	20066	+17
511 / 333	22558	8	22575	-17
4 4 0	26738	9	26755	-17
6 2 0	33429	1	33444	-15
5 3 3	35959	4	35952	+7
6 2 2	36828	1	36788	+40

Die Analyse und die GUINIER-Aufnahme von $B(H_2O)$ unterscheiden sich nur wenig von dem ungewaschenen Produkt. Die Ergebnisse der Analyse sind in der Tabelle 3.3.1 aufgelistet, die GUINIER-Aufnahme konnte mit den tetragonalen Gitterkonstanten $a = 594 \pm 1$, $c = 877 \pm 1$ pm, $c/a = 1,48$ (Tabelle 3.3.3 und Abbildung 3.3.2) indiziert werden.

Nach diesen Voruntersuchungen wurden 750 mg der Substanz (A) und 500 mg der Substanz (B) zehn Minuten lang mit 100 ml halbkonzentrierter Salzsäure in der Siedehitze behandelt. Bei Präparat (A) färbte sich die Lösung wie bei dem Kochen mit Wasser leicht gelb. Das Nichtgelöste wurde abfiltriert und der Rückstand drei mal mit etwa 10 cm³ VE-Wasser gespült und anschließend getrocknet. Die Analyse (Tabelle 3.3.1) sowie die Auswertung der GUINIER-Aufnahme (Tabelle 3.3.4 und Abbildung 3.3.1) ergaben kaum Unterschiede zu der mit Wasser ausgekochten Probe.

Bei der Substanz (B) wurden demgegenüber völlig andere Beobachtungen gemacht. Während des Kochens färbte sich die Lösung zunächst grün. Später wurde sie trübe und dunkel. Nach dem Erkalten hatte sich auf dem Boden des Becherglases aus einer tiefgrünen Lösung eine schwarze Substanz abgesetzt, die so fein war, daß sie weder durch eine G4-Fritte noch durch ein Blaubandfilter abfiltriert werden konnte. So wurde nach erneutem Absitzen des Ungelösten die überstehende Lösung vorsichtig abdekantiert, danach die Substanz mit der restlichen Lösung in Zentrifugengläser gefüllt und 15 Minuten lang mit 4 000 U/min zentrifugiert.

Die weitere Reinigung erfolgte durch Digerieren der Substanz in VE-Wasser und anschließendem Zentrifugieren. Hierbei konnte beobachtet werden, daß die Zentrifugate mit der Abnahme des Säuregehaltes des Waschwassers weniger fest verbacken waren, so daß später längeres Zentrifugieren und vorsichtigeres Dekantieren nötig waren. Nach dem dritten Spülen war kein Chlorid mehr in dem Waschwasser nachweisbar und die Substanz konnte nach Abdekantieren des größten Teils der Flüssigkeit im Trockenschrank bei 410 K getrocknet werden.

Danach war auf dem Boden der Zentrifugengläser eine geringe Menge einer schwarzen sehr feinen Substanz übriggeblieben. Deren Menge reichte noch aus, um den Chrom- und Mangangehalt zu bestimmen und eine GUINIER-Aufnahme anzufertigen. Bei der Analyse fiel auf, daß die feine Substanz sich nur sehr schwer in der Mischsäure aus Salz- und Schwefelsäure löste, die hierzu verwendet wird (vgl. Abschnitt 2.7.1, S. 20). Aus den erhaltenen Werten (Tabelle 3.3.5) errechnet sich eine Zusammensetzung von $\text{CrMn}_{1,56}^{0,4,07}$ ($\text{Cr}_{0,98}^{0,98}\text{Mn}_{1,53}^{0,4}$, $\Sigma\text{ME} = 2,51$).

Tabelle 3.3.5: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an $\text{Cr}_{0,98}\text{Mn}_{1,53}\text{O}_4 \cdot \{\text{B}(\text{HCl})\}$.				
Ew. [mg]	Chrom [mg] [%]		Mangan [mg] [%]	
62,60	16,05	25,6	26,47	42,3

Die GUINIER-Aufnahme (Abbildung 3.3.4) der Substanz $\{\text{B}(\text{HCl}) + \text{VK1}\}$ zeigt bei hohen 2θ -Werten stark verbreiterte

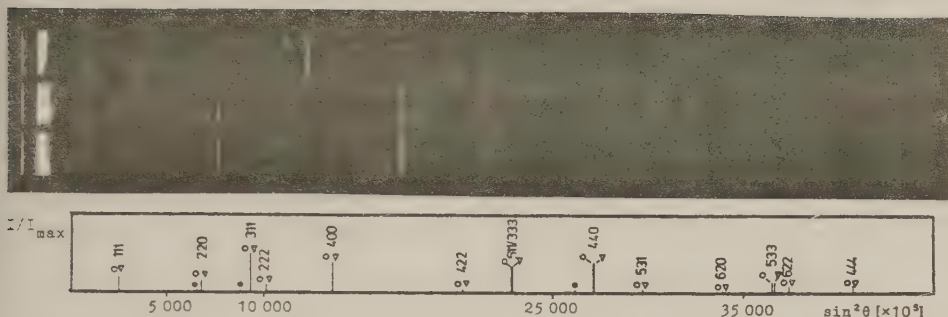


Abbildung 3.3.4: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß oben abgebildeter GUINIER-Aufnahme von $\text{Cr}_{0.98}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_4$ (VK1); die offenen Kreise (o) kennzeichnen die Reflexe des kubischen Spinell 1, die Dreiecke (v) jene des kubischen Spinell 2 und die gefüllten Kreise (•) die Reflexe, die einem tetragonalen Spinell zugeordnet werden müssen.

Reflexe, wobei einer davon deutlich aufgespalten ist. Zusätzlich sind drei sehr schwache Reflexe vorhanden, die einem tetragonalen Spinell zugeordnet werden müssen. Es sind also - mindestens - drei Substanzen in diesem Präparat (VK1) vorhanden, wobei der Anteil des tetragonalen Spinells als sehr gering angenommen werden muß. Die Gitterkonstanten der kubischen Verbindung sind nach der Ausgleichsrechnung nur sehr wenig von einander verschieden, was an der geringen Anzahl aufgespalten vermessener Reflexe liegt. Trotz der großen Standardabweichung werden sie mit einer Stelle hinter dem Komma angegeben, da andernfalls die vorhandenen Unterschiede durch die Rundung verloren gegangen wären. Sie betragen $a_1 = 836,6 \pm 1,1$ und $a_2 = 836,3 \pm 1,3$ pm (Tabelle 3.3.6) und unterscheiden sich damit deutlich von denen des Normalspinells ($a = 843,6$ pm {88} bzw. $a = 848,7 \pm 0,6$ pm {89}).

Tabelle 3.3.6: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme (Abbildung 3.3.4) von $\text{Cr}_{0,98}\text{Mn}_{1,53}\text{O}_4$ (VK1).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

1: kubisch, $a = 836,6 \pm 1,1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - 0_h^7$, $Z = 8$

2: kubisch, $a = 836,3 \pm 1,3$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - 0_h^7$, $Z = 8$

$\sin^2\theta_o$ I_o		- 1 -			- 2 -		
		h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
2537	4	1 1 1	2545	-8	1 1 1	2548	-11
6540	<1		tetragonal				
6775	3	2 2 0	6786	-11	2 2 0	6794	-19
8800	<1		tetragonal				
9328	10	3 1 1	9331	-3	3 1 1	9342	-14
10147	2	2 2 2	10179	-32	2 2 2	10191	-44
13577	8	4 0 0	13573	+4	4 0 0	13588	-11
20285	1	4 2 2	20359	+26	4 2 2	20382	+3
22854	7	511 / 333	22904	+50			
22909					511 / 333	22930	-21
26136	<1		tetragonal				
27129		4 4 0	27145	-16			
27188	8				4 4 0	27176	+12
29688	1	5 3 1	29690	-2	5 3 1	29724	-36
33951	<1	6 2 0	33931	+20	6 2 0	33970	-19
36410		5 3 3	36476	+66			
36596	3				5 3 3	36517	+79
37356	2	6 2 2	37324	+32	6 2 2	37367	-11
40768	2	4 4 4	40718	+50	4 4 4	40764	+4

3.3.2 Bestimmung der Konzentrationsverteilungen bei der Säurebehandlung von tetragonalem Spinell

Die zuvor beschriebenen Versuche an der Substanz (B) ergaben, daß nicht - wie erwartet - anhaftende Verunreinigungen gelöst worden sind, sondern sich der Überwiegende Teil des

tetragonalen Spinells bei partieller Auflösung in zwei bislang nicht bekannte Substanzen umgesetzt hatte. Um zu untersuchen, wie sich die Chrom- und Manganionen hierbei zwischen Gelöstem und Ungelöstem verteilen, wurden etwa 5 g eines bei 770 K aus Chrommanganoxidhydrat dargestellten tetragonalen Spinells der Zusammensetzung $\text{Cr}_{1,10}\text{Mn}_{1,79}\text{O}_4$ in 100 cm³ halbkonzentrierter Salzsäure 20 Minuten lang gekocht. Der verbliebene Festkörper ($\rightarrow$ VK2) wurde, wie in Abschnitt 3.3.1 bereits beschrieben, von der Lösung abzentrifugiert, gewaschen und getrocknet. Er hat eine Zusammensetzung von $\text{Cr}_{1,06}\text{Mn}_{1,37}\text{O}_4$ ($\Sigma\text{ME} = 1,43$, Tabelle 3.3.7) und war ebenfalls nur schwer löslich. Das Chrom / Mangan-Verhältnis wurde zu 1 : 1,29 im Festkörper bestimmt. Im tetragonalen Spinell beträgt es 1 : 1,63 und in der Lösung lag es mit 1 : 1,90 vor.

Tabelle 3.3.7: Ergebnisse einer Chrom-, Mangan- und Sauerstoffbestimmung an $\text{Cr}_{1,06}\text{Mn}_{1,37}\text{O}_4$ (VK2).

Ew. [mg]	Chrom		Mangan		Sauerstoff*		
	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg _a]	[mg _g]	[%]
56,38 57,64	16,22 28,8		22,12 39,2		5,03 19,27 33,4		
Σ					101,4		
*) nach der NOVAK-POLLERT-Methode {23}							

Eine GUINIER-Aufnahme dieser Substanz (Abbildung 3.3.5) ließ sich gemäß der kubischen Spinell-Struktur einphasig mit der Gitterkonstante $a = 834 \pm 1$ pm indizieren (Tabelle 3.3.8).

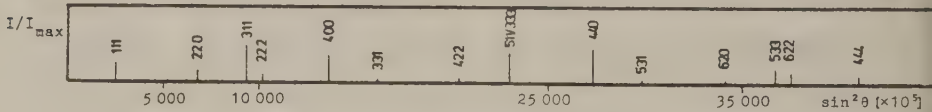


Abbildung 3.3.5: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß obiger GUINIER-Aufnahme von $\text{Cr}_{1.06}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$ (VK2).

Tabelle 3.3.8: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der abgebildeten GUINIER-Aufnahme (Abbildung 3.3.5) von $\text{Cr}_{1.06}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$ (VK2).

benutzte Wellenlänge 154,051 pm

kubisch, $a = 834 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$, $Z = 8$, Molvolumen $(V) = 349,8 \text{ cm}^3/\text{Mol}$

$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
2542	5	1 1 1	2557	-15
6791	3	2 2 0	6820	-29
9357	10	3 1 1	9377	-20
10219	2	2 2 2	10230	-11
13615	7	4 0 0	13640	-25
16156	<1	3 3 1	16197	-41
20409	1	4 2 2	20460	-51
22993	8	511 / 333	23017	-24
27258	9	4 4 0	27280	-22
29833	1	5 3 1	29837	-4
34114	<1	6 2 0	34100	+14
36656	4	5 3 3	36657	-1
37506	3	6 2 2	37510	-4
41007	2	4 4 4	40920	+87

Eine pyknometrische Dichtebestimmung ergab $4,2 \text{ g/cm}^3$. Bei einer Summenformel von $\text{Cr}_{1,06}\text{Mn}_{1,37}\text{O}_4$ errechnet sich eine Molmasse (MM) von $194,38 \text{ g/Mol}$. Einer kubischen Gitterkonstante von 834 pm entspricht ein Molvolumen (V) von $349,8 \text{ cm}^3/\text{Mol}$. Bei acht Formeleinheiten (Z) in der Elementarzelle errechnet sich nach der Gleichung (3.1.1) eine röntgenographische Dichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$. Die pyknometrisch bestimmte Dichte ist somit um $5,2\%$ kleiner als die röntgenographische. Da die pyknometrisch gemessenen Dichten stets etwas kleiner als die röntgenographisch ermittelten Dichten sind, bestätigt diese Messung das Vorliegen einer neuen Verbindung. Die röntgenographische Dichte von MnCr_2O_4 (MM = $222,93 \text{ g/Mol}$, $a = 843,6 \text{ pm}$ {88}) errechnet sich zu $4,93 \text{ g/cm}^3$.

$$d_{\text{rö}} = \frac{Z \cdot \text{MM}}{V} \quad (3.1.1)$$

Z = Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

V = Molvolumen

MM = Molmasse

3.3.3 Präparation von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3)

Da das in Abschnitt 3.3.2 dokumentierte Ergebnis (Präparat VK2) noch über die Beobachtungen hinausgingen, die in Abschnitt 3.3.1 beschrieben wurden (Präparat VK1), insofern als daß $\text{Cr}_{1,06}\text{Mn}_{1,37}\text{O}_4$ (VK2) röntgenographisch einphasig ist, wurde eine größere Menge dieser neuen Verbindung präpariert. Hierzu wurden etwa 12 g einer Substanz der Zusammensetzung $\text{Cr}_{0,94}\text{Mn}_{2,01}\text{O}_4$, die durch dreitägiges Tempern bei 1170 K von extrahiertem "Ausgangsgemisch" dargestellt wurde, und, wie eine GUINIER-Aufnahme zeigte, aus einem Gemisch von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$

und tetragonalem Spinell bestand, mit 40 cm^3 halbkonzentrierter Salzsäure etwa 20 Minuten in der Siedehitze behandelt. Es entstand ein schwarzer Festkörper und eine grüne Lösung. Der Festkörper wurde wie oben beschrieben mehrfach gewaschen und zentrifugiert.

Sobald die Waschlösung nicht mehr stark sauer war, wurden die Zentrifugate weniger stark verfestigt und es mußte länger zentrifugiert werden. Zudem setzte sich an der Wandung des Zentrifugenglases eine feine braune Substanz ab. Die Überstehende Flüssigkeit war trübe. Die Aufschlammungen hatten eine braune Färbung.

Nach dem letzten Zentrifugieren konnte nur noch etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdekantiert werden. Der Rest mußte im Trockenschrank bei 410 K verdampft werden. Das so gewonnene Präparat ($\rightarrow \text{VK3}$) war schwarz. Es wurde eine GUINIER-Aufnahme davon angefertigt und der Chrom-, Mangan- und Sauerstoffgehalt bestimmt. Die GUINIER-Aufnahme konnte gemäß dem kubischen Spinell-Typ mit einer Gitterkonstante $a = 843 \pm 1 \text{ pm}$ indiziert werden (Tabelle 3.3.9 und Abbildung 3.3.6). Aus den Analysenwerten (Tabelle 3.3.10) errechnet sich eine Summenformel von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ ($\Sigma \text{ME} = 2,58$). In der Probe konnte flammenphotometrisch kein Natrium nachgewiesen werden.

Die pyknometrische Dichte wurde zu $4,1 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Bei einem Molvolumen (V) von $349,5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, einer Molmasse (MM) von $202,35 \text{ g/Mol}$ und acht Formeleinheiten pro Elementarzelle errechnet sich mit Gleichung (3.1.1) eine röntgenographische Dichte von $4,6 \text{ g/cm}^3$. Die pyknometrische Dichte ist demnach um 11% kleiner als die röntgenographische gemessen worden.

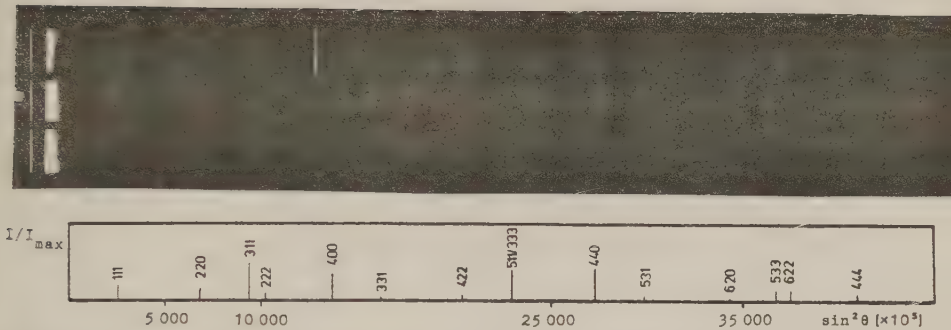


Abbildung 3.3.6: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß oben abgebildeter GUINIER-Aufnahme von $\text{Cr}_{1.15}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_4$ (VK3).

Tabelle 3.3.9: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^3$) gemäß der oben abgebildeten GUINIER-Aufnahme (Abbildung 3.3.6) von $\text{Cr}_{1.15}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_4$ (VK3).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

kubisch, $a = 834 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - 0_7^7$, $Z = 8$, Molvolumen $(V) = 349,5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$

h k l	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2557	4	2559	-2
2 2 0	6824	3	6824	0
3 1 1	9371	10	9382	-11
2 2 2	10226	2	10235	-9
4 0 0	13630	7	13647	-17
3 3 1	16195	<1	16206	-11
4 2 2	20429	1	20471	-42
511 / 333	22993	8	23030	-37
4 4 0	27295	9	27294	+1
5 3 1	29849	1	29853	-4
6 2 0	34129	<1	34118	+11
5 3 3	36699	3	36677	+22
6 2 2	37501	3	37530	-29
4 4 4	40998	2	40942	+56

Tabelle 3.3.10: Analyse des Chrom-, Mangan- und Sauerstoffgehalts von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3).

Ew. [mg]	Chrom		Mangan		Sauerstoff*		
	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg _a]	[mg _g]	[%]
56,78	16,71	29,4	21,95	38,7	6,13 29,29 31,5		
56,78	16,73	29,5	21,95	38,7			
53,17	15,67	29,5	20,65	38,8			
Ø		29,5		38,7			
93,12							
Σ					99,7		
*) nach der NOVAK-POLLERT-Methode {23}							

Die in diesem Kapitel bisher beschriebenen Experimente zeigen, daß durch Behandlung von tetragonalem Spinell, der bei der Thermolyse von Chrommanganoxidhydrat erhalten wird, mit halbkonzentrierter Salzsäure eine Umsetzung stattfindet, bei der aus dem Festkörper Mangan(II)- und Chrom(III)-ionen in Lösung gehen und ein neuer Chrom-Mangan-Spinell entsteht, der sich von dem gewöhnlichen Spinell (MnCr_2O_4) durch eine sehr kurze Gitterkonstante ($a = 834$ bis 837 pm) und - wie aus den Analysenergebnissen (Tabelle 3.3.7 und 3.3.10) geschlossen werden kann - durch eine hohe Ladung der Kationen bei gleichzeitiger Bildung von Leerstellen unterscheidet.

3.3.4 Thermogravimetrische Untersuchungen an $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ mittels kombinierter DTA/TG

Bei den in diesem Kapitel bislang beschriebenen Versuchen war offensichtlich eine sauerstoffreiche Chrom-Mangan-Spezies entstanden, die im Spinell-Typ mit der Zusammensetzung $\text{ME}_{2,6}\text{O}_4$

Tabelle 3.3.11: Zersetzungstemperaturen der wichtigsten Chrom- und Manganoxide.

Substanz	Zersetzungstemperatur [K]	Literatur	Bemerkungen
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	1144	90,91	Medium: Luft
	1150	92	
	1249	90	Medium: Sauerstoff
	1238,5	91	
Mn_5O_8	823	93,94	STA-Untersuchungen
	623	93	längeres Tempern
Braunstein	$\sim 700 - 900$	51,52	Beginn der Wasserabgabe mit Zersetzung
$\beta\text{-MnO}_2$		95	thermisch stabilste Phase
	> 600	96	röntgenographisch
	> 697	97	Sauerstoffpartialdruckmessung
CrO_3	> 520	98	Zersetzung zu einer Anzahl Zwischenphasen
CrO_2	< 750	98	
CrMnO_4	870	43	
CrMnO_3	960	43	

(ME = Cr, Mn) kristallisiert. Da sowohl höherwertige Chrom- als auch Manganverbindungen thermisch instabil sind (Tabelle 3.3.11), wurde zunächst die Beständigkeit der neuen Substanz mittels der kombinierten DTA/TG (STA) der Firma NETZSCH (vgl. Abschnitt 2.3) geklärt. Dieses war notwendig, um z.B. den Zersetzungspunkt für weitere Untersuchungen zu kennen.

(1) 268,52 mg von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) wurden in einem Korundtiegel an Luft mit 10 K/min von Raumtemperatur auf 1420 K aufgeheizt. Ab 675 K wurde eine rasche Gewichtsabnahme beobachtet, wobei in einer Stufe 8,55 mg Gewicht ($\approx -3,2\%$) verloren ging. Während der Gewichtsabnahme war der Verlauf der DTA-Kurve stark schwankend, was wohl auf die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten und -kapazitäten der Ausgangs- und Endprodukte zurückzuführen ist. Bei 1233 K war ein leichter endothermer Peak zu beobachten, der beim Abkühlen aber nicht reproduziert wurde (Abbildung 3.3.7).

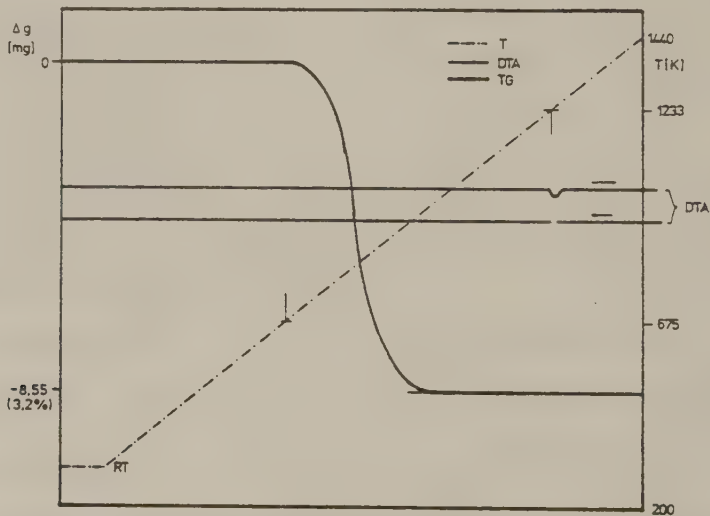


Abbildung 3.3.7: Schematisches Diagramm der DTA/TG-Kurven des STA-Experiments an $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VG3); Medium: Luft.

Die Farbe des Thermolyseproduktes war hellbraun. Es wurde ein kleiner Teil davon für Analysen und röntgenographische Messungen entnommen und die verbliebenen 198,43 mg in strömendem Sauerstoff erneut mit 10 K/min auf 1461 K aufgeheizt, um

festzustellen, ob die beobachtete Zersetzung in einer Sauerstoffatmosphäre ($\sim 10^5$ Pa) reversibel ist. Es waren aber weder TG- noch DTA-Ereignisse feststellbar.

(2) Daher wurden erneut 113,9 mg von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) eingewogen und dieses Mal von vornherein in Sauerstoff aufgeheizt, wobei die Heizrate auf 5 K/min herabgesetzt wurde. Die Endtemperatur betrug 1072 K. Die Zersetzung begann nun bei 706 K und ließ ebenfalls nur eine Stufe erkennen, wobei die Probe um 3,95 mg ($\hat{=}$ -3,5%) leichter wurde. Die DTA-Kurve zeigte keine Auffälligkeiten (Abbildung 3.3.8). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde nochmals auf 1060 K aufgeheizt und erneut abgekühlt, wobei sowohl die DTA- als auch die TG-Kurve stetig verliefen.

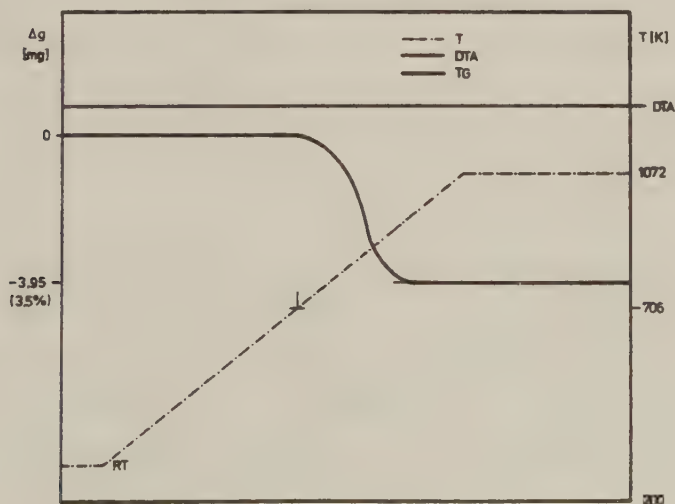


Abbildung 3.3.8: Schematisches Diagramm der DTA/TG-Kurven des STA-Experiments an $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3); Medium: Sauerstoff.

In Tabelle 3.3.12 sind die Analysenergebnisse beider STA-Proben aufgelistet, aus denen sich eine Zusammensetzung von $\text{Cr}_{1,28}\text{Mn}_{1,61}\text{O}_4$ (Luft) bzw. $\text{Cr}_{1,27}\text{Mn}_{1,59}\text{O}_4$ (Sauerstoff) errechnen läßt. Da sich bei diesen Zersetzungsreaktionen lediglich der Sauerstoffgehalt der Proben ändern sollte, werden zusätzlich Summenformeln und Molmassen angegeben, die auf $\Sigma\text{ME} = 3$ normiert werden. Hierdurch ist es möglich, die Auswirkungen dieser Reaktionen auf die stöchiometrischen Verhältnisse festzustellen. Man erhält so für die Ausgangssubstanz eine Zusammensetzung von $\text{Cr}_{1,34}\text{Mn}_{1,66}\text{O}_{4,65}$ ($\text{MM}'_0 = 235,27 \text{ g/Mol}$). Für die Endprodukte der TG-Experimente errechnen sich die Formeln $\text{Cr}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_{4,15}$ (Luft, $\text{MM}' = 227,30 \text{ g/Mol}$) und $\text{Cr}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_{4,20}$ (Sauerstoff, $\text{MM}' = 228,10 \text{ g/Mol}$). Für das an Luft erhitzte Präparat kann man aus dem Vergleich der Molmassen eine Abnahme von 3,4% und für das in Sauerstoffatmosphäre gemessene Präparat eine Abnahme von 3,0% errechnen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit bei der TG (vgl. den Abschnitt 2.3, S. 10) stimmen diese Werte mit denen überein, die den TG-Meßprotokollen entnommen werden können.

Tabelle 3.3.12: Ergebnisse der Chrom- und Mangananalysen an den STA-Produkten von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3).				
Ew. [mg]	Chrom [mg] [%]		Mangan [mg] [%]	
- Medium: Luft -				
49,54	15,09	30,4	20,00	40,4
- Medium: Sauerstoff -				
48,03	14,59	30,4	19,30	40,2

Die GUINIER-Aufnahmen beider STA-Proben (Tabelle 3.3.13 und Abbildung 3.3.9) konnten gemäß der kubischen Spinell-Struktur mit einer Gitterkonstante von $a = 847 \pm 1$ pm indiziert werden.

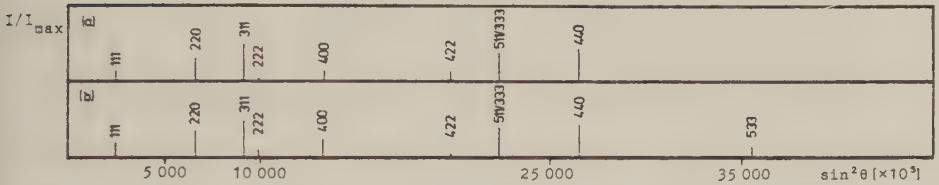


Abbildung 3.3.9: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen der STA-Produkte von $\text{Cr}_{1.15}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_4$ {VK3(STA)}; Medium: Luft (a), Sauerstoff (b).

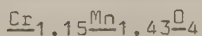
Tabelle 3.3.13: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahmen der STA-Produkte von $\text{Cr}_{1.15}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_4$ (VK3).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

kubisch, $a = 847 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$, $Z = 8$

h k l	Medium: Luft				Medium: Sauerstoff			
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2476	3	2482	-6	2466	4	2482	-17
2 2 0	6615	6	6618	-3	6618	7	6621	-3
3 1 1	9097	10	9100	-3	9091	10	9103	-12
2 2 2	9910	1	9927	-17	9902	2	9931	-29
4 0 0	13259	3	13236	+23	13224	5	13241	-17
4 2 2	19830	3	19854	-24	19858	1	19862	-4
511 / 333	22335	8	22336	-1	22396	8	22345	+51
4 4 0	26488	9	26472	+16	26507	9	26483	+24
5 3 3					35557	3	35586	-29

3.3.5 HPTG-Messung an einem thermischen Abbauprodukt von



Die thermische Zersetzung von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) war in einer Sauerstoffatmosphäre von etwa 10^5 Pa (1 bar) Druck (strömendes Gas) nicht reversibel. Dieses konnte zum einen an dem zu geringen Sauerstoffpartialdruck, zum anderen an der zu hohen Zersetzungstemperatur der Proben liegen, da diese bei den STA-Experimenten auf bis zu 1420 K erhitzt wurden. Es sind daher Untersuchungen bei höheren Drücken an einer Probe durchgeführt worden, die bei niedriger Temperatur zersetzt worden ist.

2 139 mg von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) wurden in ein Korundbömbchen eingewogen und drei Tage bei 770 K getempert. Die dabei entstandene Substanz ($\rightarrow$ VK4) war dunkelbraun und von graphitähnlicher Konsistenz. Das Bömbchen wurde zurückgewogen und eine Gewichts Differenz von -68,58 mg ($\hat{=}$ -3,2%) festgestellt. Aus den Analysenergebnissen der Chrom- und Manganbestimmungen (Tabelle 3.3.14) errechnet sich eine Zusammensetzung von $\text{Cr}_{1,20}\text{Mn}_{1,53}\text{O}_4$ ($\rightarrow \text{Cr}_{1,32}\text{Mn}_{1,68}\text{O}_{4,40}$, $\text{MM}^1 = 231,33$ g/Mol)*, was einer errechneten Gewichtsabnahme von 1,7% entspricht.

Die GUINIER-Aufnahme von $\text{Cr}_{1,20}\text{Mn}_{1,53}\text{O}_4$ (VK4) konnte gemäß dem kubischen Spinell-Typ mit einer Gitterkonstante von $a = 843 \pm 1$ pm indiziert werden (Tabelle 3.3.15 und Abbildung 3.3.10).

*) Auch in diesem Abschnitt werden wieder zu Vergleichszwecken zusätzlich solche Summenformeln und Molmassen angegeben, die auf $\Sigma \text{ME} = 3$ normiert wurden (vgl. S. 148).

Tabelle 3.3.14: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an $\text{Cr}_{1,20}\text{Mn}_{1,53}\text{O}_4$ (VK4).

Fw. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
53,15	15,16	28,5	21,66	40,8
53,68	16,61	30,9	21,11	39,3
54,83	16,32	29,8	21,76	39,7
$\bar{\varnothing}$		29,7		39,9

Zur Kontrolle der Vollständigkeit des thermischen Abbaus wurde an $\text{Cr}_{1,20}\text{Mn}_{1,53}\text{O}_4$ eine STA-Messung zwischen Raumtemperatur und 1051 K mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Bei 813 K begann eine geringe Gewichtsabnahme von etwa 0,9% (Abbildung 3.3.11).

Tabelle 3.3.15: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß GUINIER-Aufnahmen von $\text{Cr}_{1,20}\text{Mn}_{1,53}\text{O}_4$ (VK4) und $\text{Cr}_{1,27}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ {VK4(STA)}.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

VK4: kubisch, $a = 843 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$, $Z = 8$

VK4(STA): kubisch, $a = 845 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$, $Z = 8$

h k l	- VK4 -				- VK4(STA) -			
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2521	4	2506	+15	2496	4	2495	+1
2 2 0	6705	7	6684	+21	6662	7	6655	+7
3 1 1	9187	10	9190	-3	9138	10	9151	-13
2 2 2	10016	1	10026	-10	9964	1	9983	-19
4 0 0	13380	5	13368	+12	13308	5	13311	-3
4 2 2	20060	2	20052	+8	19997	2	19967	+30
511 / 333	22569	8	22558	+11	22454	8	22463	-9
4 4 0	26761	8	26736	+25	26604	8	26623	-19
5 3 3	35892	3	35926	-34	35790	3	35775	+15

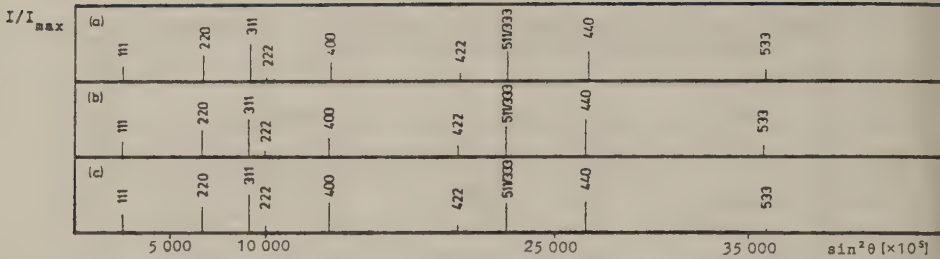


Abbildung 3.3.10: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß GUINIER-Aufnahmen von $\text{Cr}_{1.20}\text{Mn}_{1.53}\text{O}_4$ (VK4) (a) sowie dessen Reaktionsprodukte VK4(STA) (b) und VK4(HPTG) (c).

Nach Beendigung der Messung zeigte die Probe eine helle rot-braune Färbung. Eine Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{Cr}_{1.27}\text{Mn}_{1.55}\text{O}_4$ ($\rightarrow \text{Cr}_{1.35}\text{Mn}_{1.65}\text{O}_{4.26}$, $\text{MM}' = 229,00 \text{ g/Mol}$) (Tabelle 3.3.16). Hieraus errechnet sich eine Gewichtsabnahme von 1,0% gegenüber $\text{Cr}_{1.20}\text{Mn}_{1.53}\text{O}_4$ (VK4). Dies stimmt auch mit

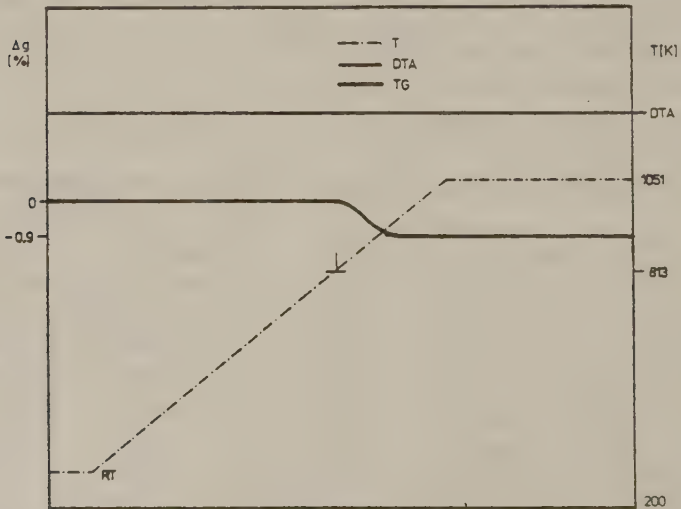


Abbildung 3.3.11: Schematisches Diagramm der DTA/TG-Kurven des STA-Experiments an $\text{Cr}_{1.20}\text{Mn}_{1.53}\text{O}_4$ (VK4).

Tabelle 3.3.16: Ergebnisse einer Chrom- und Manganbestimmung an $\text{Cr}_{1,27}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ (VK4(STA)).

Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
46,35	14,22	30,7	18,35	39,6

der Auswertung des Schreiberprotokolls überein. Im Vergleich zu dem Ausgangsprodukt $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) errechnet sich eine Gewichtsdiverenz von -2,7%, was gut mit der Summe aus beiden Teilschritten korreliert. Die hohe Gewichtsabnahme, die bei der Differenzwägung des Korundbömbchens beobachtet wurde, ist sehr wahrscheinlich durch Abgabe von Restfeuchte hervorgerufen worden.

Eine Röntgenaufnahme des STA-Produktes wurde gemäß dem kubischen Spinell-Typ mit der Gitterkonstante $a = 845 \pm 1$ pm indiziert (Tabelle 3.3.15 und Abbildung 3.3.10).

In einen Goldtiegel wurden 579,04 mg $\text{Cr}_{1,20}\text{Mn}_{1,53}\text{O}_4$ (VK4) eingewogen und in die HPTG-Apparatur gehängt (vgl. Abschnitt 2.4). Die Messung erfolgte unter 10^7 Pa (100 bar) Sauerstoffdruck. Es wurde von Raumtemperatur auf 785 K mit 4 K/min aufgeheizt.

Eine genaue Auswertung der Messung wurde durch folgende Vorfälle unmöglich: Bei 440 K fiel der Schwebemagnet ab und mußte erneut angehängt werden. Bei etwa 470 K erreichte der Schreiber den voreingestellten Grenztemperaturwert, der als Sicherheit gegen eine Überhitzung des Autoklaven vorgesehen ist, und schaltete die Ofenheizung ab. Durch den entstehenden

Temperaturabfall war das Schreiberprotokoll nicht mehr auszuwerten, da den protokollierten gravimetrischen Effekten stets eine starke Drift der Grundlinie überlagert ist, die durch Auftrieb und Konvektion hervorgerufen wird, und bei der Auswertung durch Extrapolation abgezogen werden muß. Dieses war nunmehr nicht mehr möglich. Schließlich wurde beim Öffnen des Autoklaven der Überwiegende Teil der Substanz in den Innenraum geblasen, so daß eine Rückwägung des Tiegels sinnlos wurde. Die Substanz selber war nach dem Experiment ein wenig dunkler als zuvor.

Von dem restlichen Inhalt des Goldtiegels wurde eine Chrom- und Manganbestimmung durchgeführt und eine GUINIER-Aufnahme angefertigt. Die Verbindung hat eine Zusammensetzung von $\text{Cr}_{1,16}\text{Mn}_{1,48}\text{O}_4$ ($\rightarrow \text{Cr}_{1,32}\text{Mn}_{1,68}\text{O}_{4,55}$, $\text{MM}' = 233,73 \text{ g/Mol}$) (Tabelle 3.3.17), was einer errechneten Gewichtszunahme von +1,0% gegenüber dem Ausgangsprodukt des Hochdruckexperiments (1.4) ($\text{MM}' = 231,33 \text{ g/Mol}$) entspricht.

Um zu überprüfen, ob das Endprodukt $\{\text{VK4(HPTG)}\}$ sich signifikant von dem Ausgangsprodukt unterscheidet, wird die von

Tabelle 3.3.17: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an dem Produkt aus dem HPTG-Experiment ($\text{Cr}_{1,16}\text{Mn}_{1,48}\text{O}_4$).

Ew. (mg)	Chrom		Mangan	
	(mg)	(%)	(mg)	(%)
48,92	14,46	29,6	19,28	39,4
52,17	15,15	29,0	20,75	39,8
$\emptyset$		29,3		39,6

KAISER & SPECKER {21} vorgeschlagene Ungleichung

$$\frac{x_1 - x_2}{\sigma} > \sqrt{\frac{2}{M}} \cdot k(s) \quad (3.3.2)$$

benutzt. Für das Präparat VK4 wurden 29,7% Chrom und 39,9% Mangan analysiert; für das HPTG-Produkt entsprechend 29,3% Chrom und 39,6% Mangan. Die Anzahl der Meßpunkte (M) beträgt im Falle von VK4 drei, im Falle von VK4(HPTG) zwei; für die Berechnung wird der ungünstigere Fall (zwei) benutzt. $k(s)$ beträgt nach KAISER & SPECKER für 99%ige statistische Sicherheit 2,58. Der Streubereich σ ist für die Chrombestimmung zu 0,12, für die Manganbestimmung zu 0,15 bestimmt worden (vgl. Tabelle 2.2, S. 22). Setzt man diese Werte in die Ungleichung (3.3.2) ein, so erhält man folgende Ungleichungen:

$$\begin{aligned} 3,33 &> 2,58 && (\text{Chrom}), \\ 2,00 &< 2,58 && (\text{Mangan}). \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Die Ungleichung (3.3.2) ist für Chrom knapp erfüllt, für Mangan knapp nicht erfüllt, so daß man nicht mit Sicherheit aussagen kann, daß sich das Endprodukt des HPTG-Experiments von dem Ausgangspunkt signifikant unterscheidet.

Die Auswertung der GUINIER-Aufnahme ergab das Vorliegen eines kubischen Spinells mit einer Gitterkonstante von $a = 845 \pm 1$ pm (Tabelle 3.3.18 und Abbildung 3.3.10). Diese Gitterkonstante ist etwas länger als diejenige des Ausgangsproduktes (VK4: $a = 843 \pm 1$ pm).

Die thermischen Untersuchungen an $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) in Sauerstoffatmosphäre zeigen, daß diese Verbindung sich oberhalb von 705 K unter Abspaltung von Sauerstoff zersetzt (meta-

Tabelle 3.3.18: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des Produktes aus dem HPTG-Experiment ($\text{Cr}_{1,16}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

kubisch, $a = 845 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - 0_7^7$, $Z = 8$

h k l	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2503	5	2496	+7
2 2 0	6661	9	6656	+5
3 1 1	9147	10	9152	-5
2 2 2	9990	2	9984	+6
4 0 0	13294	8	13313	-19
4 2 2	20004	2	19969	+35
511 / 333	22471	8	22466	+5
4 4 0	26602	7	26626	-24
5 3 3	35782	1	35779	+3

stabile Verbindung). Das Endprodukt der Zersetzung ist temperaturabhängig; es wurden aber keine Haltepunkte (diskrete Zwischenverbindungen) beobachtet. Eine Rückoxidation der Endprodukte konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

3.3.6 Serienversuche zur Umsetzung von Spinell in stark saurer Lösung

Um die Bildungsbedingungen der in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Verbindung $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) genauer zu studieren, wurden vier Versuchsreihen durchgeführt.

- (1) Jeweils 500 mg eines Partreidgeit-Spinell-Gemisches werden mit unterschiedlichen Volumina im Verhältnis 1 : 1 verdünnter Salzsäure in der Siedehitze behandelt. Zusätzlich werden 2 g des oben beschriebenen Gemisches mit

100 cm³ halbkonzentrierter Salzsäure in der Siedehitze behandelt.

- (2) Um die Reproduzierbarkeit dieser Umsetzung zu überprüfen, wurden vier mal 2 g des oben beschriebenen Gemisches mit 100 cm³ halbkonzentrierter Salzsäure 30 Minuten lang in der Siedehitze behandelt.
- (3) Für diese Serie wurde die gleiche Versuchsabfolge wie bei (1) gewählt. Im Unterschied dazu wird aber statt des Oxidgemisches ein kubischer Spinell mit der Zusammensetzung $\text{Cr}_{1,37}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ ($\Sigma\text{ME} = 2,92$) und der Gitterkonstante $a = 847 \text{ pm}$ eingesetzt.

Bislang wurden zur Säurebehandlung tetragonale Spinelle verwendet, die bei der Thermolyse von Chrommanganoxidhydraten entstanden (VK2, VK3). Bei den im Folgenden charakterisierten Serien sollte geprüft werden, ob diese Reaktion auch an "klassisch" dargestellten tetragonalen Spinellen durchgeführt werden kann. Hierzu wurden Spinelle der Zusammensetzung MnCr_2O_4 nach BUHL {40} aus Mn_2O_3 und Cr_2O_3 präpariert. Da der verwendete Spinell jeweils einer eigenen Charge entstammte, wird die Darstellung bei der dazugehörigen Serie dokumentiert.

- (4a) Jeweils etwa 100 mg tetragonaler Spinell werden mit den jeweils angegebenen Volumina unterschiedlich verdünnter Salzsäure zehn Minuten lang in der Siedehitze behandelt.
- (4b) Jeweils 1 g tetragonaler Spinell wird mit je 300 cm³ verschieden konzentrierter Salzsäure 33 Minuten lang in der Siedehitze behandelt.

3.3.8.1 Serie 1

Das eingesetzte Gemisch hat die Bruttozusammensetzung $\text{Cr}_{0,74}\text{Mn}_{1,22}\text{O}_3$ ($\text{Cr}_{0,99}\text{Mn}_{1,63}\text{O}_4$). Eine GUINIER-Aufnahme zeigt das Vorliegen von kubischem Spinell ($a = 847 \text{ pm}$) und Partreidgit ($a = 938 \text{ pm}$). Auf einer Oberflurwaage wurden jeweils etwa 0,5 g davon in ein Becherglas eingewogen und die nachstehenden Mengen halbkonzentrierter Salzsäure dazugegeben: I: 100 cm^3 ; II: 200 cm^3 ; III: 300 cm^3 ; IV: 400 cm^3 ; V: 500 cm^3 . Als gegensätzliches Extrem wurden 2 g der Substanz mit 100 cm^3 halbkonzentrierter Salzsäure versetzt (VI).

Die Säure wurde zum Sieden erhitzt und 15 Minuten weiter gekocht. Lediglich die Proben V und VI kochten eine halbe Stunde. Es bildete sich wieder eine grüne Lösung und ein schwarzer unlöslicher Rückstand. Die Niederschläge wurden abzentrifugiert und in den Zentrifugengläsern chloridfrei gewaschen. Danach wurden die Zentrifugate in Bechergläser gespült und zur Trockne eingedampft. Die Pulver, die in einer dünnen Schicht auf dem Boden der Bechergläser braun aussahen, erschienen nach dem Abkratzen und Überführen in ein Schnappdeckelgläschen schwarz. Die Proben I und II waren in dem Analysensäuregemisch (vgl. Abschnitt 2.7.1, S. 20) leichter löslich als die Übrigen. Die Probe VI wurde zurückgewogen. Es waren nach dem Kochen noch 1,10 g (55%) zurückgeblieben.

Die GUINIER-Aufnahmen der Pulver zeigten stets das Vorliegen eines kubischen Spinells sowie den stärksten Reflex von Partreidgit, der allerdings nur sehr schwach vorhanden war

Tabelle 3.3.19: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß GUINIER-Aufnahmen der Proben der Serie I.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

I: kubisch, $a = 835 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - 07_h$, $Z = 8$

II: kubisch, $a = 836 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - 07_h$, $Z = 8$

III: kubisch, $a = 838 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - 07_h$, $Z = 8$

h k l	I_o - $\sin^2\theta_c$			Δ	I_o - $\sin^2\theta_c$			Δ	I_o - $\sin^2\theta_c$			Δ
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$		$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$		$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	
1 1 1	2546	5	2552	-6	2546	5	2544	+2	2530	5	2535	-5
2 2 0	6807	4	6805	+2	6772	4	6784	-12	6761	4	6761	0
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	8171	2			8155	1			8095	1		
	9349	10	9357	-8	9304	10	9329	-25	9280	10	9297	-17
3 1 1	10206	2	10208	-2	10169	2	10177	-8	10086	3	10142	-56
2 2 2	13619	7	13610	+9	13511	7	13569	-58	13549	7	13522	+27
4 0 0	20431	1	20415	+16	20341	1	20353	-12	20281	2	20283	-2
4 2 2	21808	<1										
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	22998	8	22967	+31	22925	8	22897	+28	22835	8	22819	+16
	511 / 333	9	27220	+16	27129	9	27138	-9	27064	9	27044	+20
4 4 0	27236	1	29772	-30	29670	<1	29682	-12	29562	1	29580	-18
5 3 1	29742	2	36577	+37	36424	2	36466	-42	36343	3	36341	+2
5 3 3	36614	1	37428	-53	37392	1	37314	+78				
6 2 2	37375	1										

Nach dreimaligem Digerieren waren die Proben chloridfrei. Sie wurden wie zuvor beschrieben getrocknet und teilweise zurückgewogen. Hierbei zeigte sich nur ein geringer Gewichtsverlust (Tabelle 3.3.23).

Tabelle 3.3.24: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an den Proben der Serie 3 (I - VI).

Nr.	Ew. [mg]	Chrom [mg] [%]		Mangan [mg] [%]		Bruttoformel
I	46,15	14,69	31,8	17,88	38,7	$\text{Cr}_{1,34}\text{Mn}_{1,54}\text{O}_4$ ΣME = 2,88
	44,51	14,25	32,0	17,27	38,8	
	∅		31,9		38,8	
II	44,44	14,28	32,1	17,25	38,8	$\text{Cr}_{1,36}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ ΣME = 2,91
	47,08	15,20	32,3	18,18	38,6	
	∅		32,2		38,7	
III	44,89	14,21	31,7	17,53	39,1	$\text{Cr}_{1,33}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ ΣME = 2,88
	49,81	15,79	31,7	19,44	39,0	
	∅		31,7		39,0	
IV	47,27	15,48	32,7	18,36	38,8	$\text{Cr}_{1,40}\text{Mn}_{1,60}\text{O}_4$ ΣME = 3,00
	51,23	16,41	32,0	20,12	39,3	
	∅		32,4		39,1	
V	51,55	16,39	31,8	20,08	39,0	$\text{Cr}_{1,35}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ ΣME = 2,90
	35,96	11,62	32,3	13,87	38,6	
	∅		32,0		38,8	
VI	49,64	15,73	31,7	19,25	38,8	$\text{Cr}_{1,33}\text{Mn}_{1,52}\text{O}_4$ ΣME = 2,85
	36,90	11,87	32,2	14,17	38,4	
	∅		31,9		38,6	
Ausgangs- verbindung			31,7		38,0	

Tabelle 3.3.25: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahmen der Serie 3 (I - VI).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

I: kubisch, $a = 846 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - 07_h$, $Z = 8$

II: kubisch, $a = 845 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - 07_h$, $Z = 8$

III: kubisch, $a = 844 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - 07_h$, $Z = 8$

h k l	- I -			Δ	- II -			Δ	- III -			
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$		$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$		$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2494	2	2489	+5	2494	2	2492	+2	2545	4	2496	+49
2 2 0	6627	4	6637	-10	6627	4	6645	-18	6693	6	6657	+36
3 1 1	9123	10	9126	-3	9143	10	9137	+6	9181	10	9153	+28
2 2 2	9921	1	9956	-35	9981	1	9967	+14	9979	3	9985	-6
4 0 0	13263	5	13275	-12	13284	5	13290	-6	13340	5	13313	+27
4 2 2	19930	1	19912	+18	19930	1	19935	-5	19963	4	19970	-7
511 / 333	22384	8	22401	-17	22453	8	22426	+27	22456	8	22466	-10
	26537	9	26549	-12	26610	9	26580	+30	26621	9	26627	-6
4 4 0												
5 3 1												
6 2 0												
5 3 3	35708	2	35675	+33	35708	2	35716	-8	33285	<1	33283	+2
6 2 2	36498	1	36505	-7	36519	1	36547	-28	35799	2	35780	+19
4 4 4									36588	1	36612	-24
									39933	<1	39940	-7

und hatten eine violette Färbung. Die GUINIER-Aufnahmen zeigen wie bei der Serie 1 das Vorliegen von kubischem Spinell und Spuren von Partreidigkeit (Tabelle 3.3.21 und Abbildung 3.3.13). Die ermittelten Gitterkonstanten weichen ebenfalls nicht von denen in der Serie 1 gefundenen ab.

Die Chrom- und Mangangehalte sind in der Tabelle 3.3.22 wiedergegeben. Für die Berechnung der Summenformeln wurde wieder angenommen, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, und auf O_3 normiert. Die Atomgehalte liegen wie bei der Serie 1 sehr nahe bei ME_2O_3 .

Tabelle 3.3.21: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß GUINIER-Aufnahmen von Proben der Serie 2 (I - IV).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

I: kubisch, $a = 837 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

II: kubisch, $a = 838 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

h k l	- I -				- II -			
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2534	5	2536	-2	2518	5	2532	-14
2 2 0	6773	4	6762	+11	6744	4	6751	-7
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	8110	2			8105	2		
3 1 1	9282	10	9297	-15	9261	10	9283	-22
2 2 2	10158	2	10142	+16	10126	2	10127	-1
4 0 0	13514	6	13523	-9	13496	6	13502	-6
4 2 2	20276	<1	20285	-9	20199	1	20253	-54
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	21633	<1			21633	<1		
511 / 333	22820	8	22820	0	22762	8	22785	-23
4 4 0	27062	9	27046	+16	27001	9	27004	-3
5 3 1					29536	<1	29536	0
5 3 3	36338	3	36344	-6	36345	3	36287	+58

Tabelle 3.3.21: Fortsetzung

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

III: kubisch, $a = 837 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$ IV: kubisch, $a = 838 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

h k l	- III -				- IV -			
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	Δ
1 1 1	2545	5	2538	+7	2528	5	2533	-5
2 2 0	6782	4	6769	+13	6764	4	6755	+9
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	8131	1			8098	1		
3 1 1	9290	10	9307	-17	9268	10	9288	-20
2 2 2	10158	2	10153	+5	10132	2	10133	-1
4 0 0	13530	7	13538	-8	13512	7	13510	+2
4 2 2	20329	1	20306	+23	20252	1	20266	-14
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$								
511 / 333	22835	8	22845	-10	22797	8	22799	-2
4 4 0	27089	9	27075	+14	27013	9	27021	-8
5 3 1								
5 3 3	36368	2	36382	-14	36327	2	36309	+18

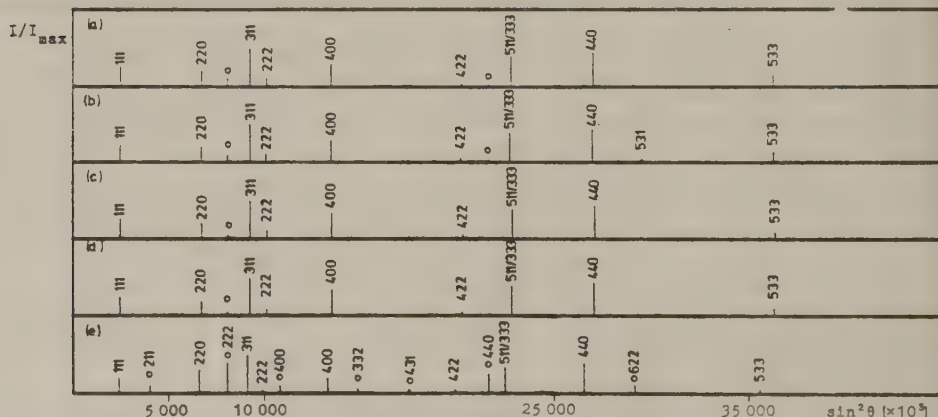


Abbildung 3.3.13: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß der GUINIER-Aufnahmen der Proben von Serie 2 (I: (a), II: (b), III: (c), IV: (d)) sowie der dazugehörigen Ausgangsverbindung (e); die Kreise (o) kennzeichnen Reflexe des Paratreidgerits ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$), die Reflexe der kubischen Spinelle sind nicht besonders gekennzeichnet.

Tabelle 3.3.22: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an den Proben der Serie 2 (I - IV).

Nr.	Ev. [mg]	Chrom [mg]	Chrom [%]	Mangan [mg]	Mangan [%]	Bruttoformel
I	57,29	19,18	33,5	20,50	35,8	$\text{Cr}_{1,00}\text{Mn}_{1,00}\text{O}_3$
	52,73	17,78	33,7	18,55	35,2	
	Ø		33,6		35,5	
II	46,28	15,63	33,8	16,34	35,3	$\text{Cr}_{1,02}\text{Mn}_{1,00}\text{O}_3$
	52,89	17,96	34,0	18,67	35,3	
	Ø		33,9		35,3	
III	52,07	17,89	34,4	18,24	35,0	$\text{Cr}_{1,02}\text{Mn}_{1,00}\text{O}_3$
	50,22	17,04	33,9	17,61	35,1	
	Ø		34,1		35,1	
IV	53,87	18,59	34,5	18,74	34,8	$\text{Cr}_{1,03}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_3$
	45,65	15,63	34,2	15,92	34,9	
	Ø		34,4		34,8	

3.3.6.3 Serie 3

Bei diesen Serienversuchen (Serie 3) wurde anders als bei den Serien 1 und 2 ein kubischer Spinell mit der Gitterkonstante $a = 847$ nm eingesetzt, der kein Partreidgeit enthält. Analytisch wurden für diese Verbindung 31,7% Chrom, 38,0% Mangan und 27,5% Sauerstoff bestimmt ($\Sigma\% = 97,2$). Hieraus errechnet sich eine Summenformel von $\text{Cr}_{1,37}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ ($\Sigma\text{ME} = 2,92$).

Die Einwaagen und Säuremengen entsprachen denen von Serie 1 (Abschnitt 3.3.6.1). Die zugesetzte halbkonzentrierte Salzsäure wurde zum Sieden erhitzt. Nach 15 Minuten Kochzeit wurden die Gefäße von der Heizplatte genommen und abgekühlt. Das

Ungelöste, das sich auf dem Boden der Gefäße absetzte, war braun, die überstehende Lösung schwach grün. Der Festkörper wurde, wie zuvor beschrieben, durch Digerieren in VE-Wasser und Zentrifugieren gereinigt, wobei die Waschflüssigkeit um so trüber wurde, je öfter dieser Vorgang wiederholt wurde.

Tabelle 3.3.23: Gewichtsverlust der Proben aus Serie 3.

Nr.	II	III	IV	V	VI
Auswaage [g]	0,49	0,47	0,45	0,45	1,78
Gewichtsverlust [%]	2	6	10	10	11

$I/I_{\max}$

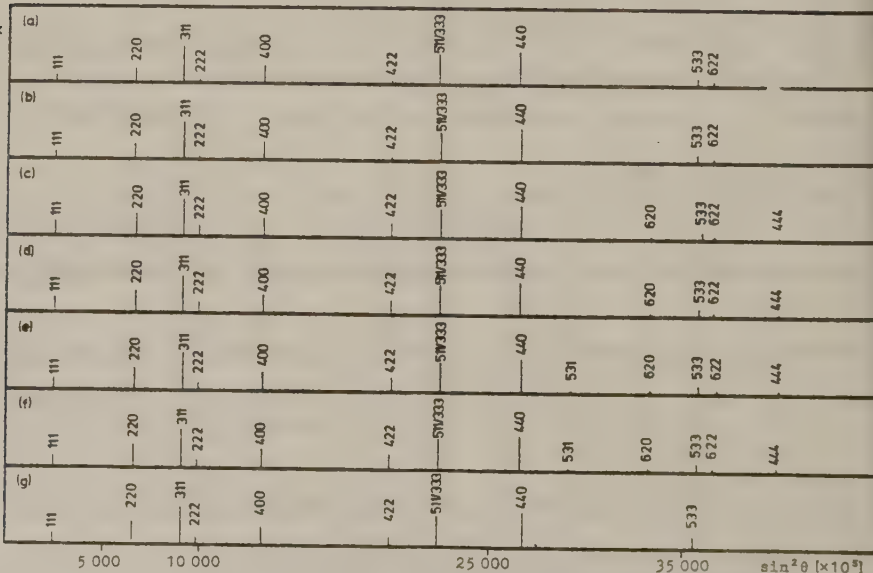


Abbildung 3.3.14: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß der GUINIER-Aufnahmen von Proben der Serie 3 {I: (a), II: (b), III: (c), IV: (d), V: (e), VI: (f)} sowie der dazugehörigen Ausgangsverbindung (g).

Nach dreimaligem Digerieren waren die Proben chloridfrei. Sie wurden wie zuvor beschrieben getrocknet und teilweise zurückgewogen. Hierbei zeigte sich nur ein geringer Gewichtsverlust (Tabelle 3.3.23).

Tabelle 3.3.24: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an den Proben der Serie 3 (I - VI).

Nr.	Ew. [mg]	Chrom		Mangan		Bruttoformel
		[mg]	[%]	[mg]	[%]	
I	46,15	14,69	31,8	17,88	38,7	$\text{Cr}_{1,34}\text{Mn}_{1,54}\text{O}_4$ $\Sigma \text{ME} = 2,88$
	44,51	14,25	32,0	17,27	38,8	
	Ø		31,9		38,8	
II	44,44	14,28	32,1	17,25	38,8	$\text{Cr}_{1,36}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ $\Sigma \text{ME} = 2,91$
	47,08	15,20	32,3	18,18	38,6	
	Ø		32,2		38,7	
III	44,89	14,21	31,7	17,53	39,1	$\text{Cr}_{1,33}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ $\Sigma \text{ME} = 2,88$
	49,81	15,79	31,7	19,44	39,0	
	Ø		31,7		39,0	
IV	47,27	15,48	32,7	18,36	38,8	$\text{Cr}_{1,40}\text{Mn}_{1,60}\text{O}_4$ $\Sigma \text{ME} = 3,00$
	51,23	16,41	32,0	20,12	39,3	
	Ø		32,4		39,1	
V	51,55	16,39	31,8	20,08	39,0	$\text{Cr}_{1,35}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ $\Sigma \text{ME} = 2,90$
	35,96	11,62	32,3	13,87	38,6	
	Ø		32,0		38,8	
VI	49,64	15,73	31,7	19,25	38,8	$\text{Cr}_{1,33}\text{Mn}_{1,52}\text{O}_4$ $\Sigma \text{ME} = 2,85$
	36,90	11,87	32,2	14,17	38,4	
	Ø		31,9		38,6	
Ausgangs- verbindung			31,7		38,0	

Tabelle 3.3.25: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahmen der Serie 3 (I - VI).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

I: kubisch, $a = 846 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

II: kubisch, $a = 845 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

III: kubisch, $a = 844 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

h k l	- I -			Δ	- II -			Δ	- III -			Δ
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$		$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$		$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	
1 1 1	2494	2	2489	+5	2494	2	2492	+2	2545	4	2496	+49
2 2 0	6627	4	6637	-10	6627	4	6645	-18	6693	6	6657	+36
3 1 1	9123	10	9126	-3	9143	10	9137	+6	9181	10	9153	+28
2 2 2	9921	1	9956	-35	9981	1	9967	+14	9979	3	9985	-6
4 0 0	13263	5	13275	-12	13284	5	13290	-6	13340	5	13313	+27
4 2 2	19930	1	19912	+18	19930	1	19935	-5	19963	4	19970	-7
511 / 333	22384	8	22401	-17	22453	8	22426	+27	22456	8	22466	-10
	26537	9	26549	-12	26610	9	26580	+30	26621	9	26627	-6
5 3 1									33285	<1	33283	+2
6 2 0					35708	2	35716	-8	35799	2	35780	+19
5 3 3	35708	2	35675	+33	36519	1	36547	-28	36588	1	36612	-24
6 2 2	36498	1	36505	-7					39933	<1	39940	-7
4 4 4												

Tabelle 3.3.25: Fortsetzung

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

IV: kubisch, $a = 845 \pm 1$ pm, RG = Fd $\bar{3}m - O_h^7$, Z = 8

V: kubisch, $a = 844 \pm 1$ pm, RG = Fd $\bar{3}m - O_h^7$, Z = 8

VI: kubisch, $a = 846 \pm 1$ pm, RG = Fd $\bar{3}m - O_h^7$, Z = 8

h k l	- IV -			Δ	- V -			Δ	- VI -			Δ
	$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$		$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$		$\sin^2\theta_o$	I_o	$\sin^2\theta_c$	
1 1 1	2545	4	2496	+49	2511	3	2499	+12	2499	3	2489	+10
2 2 0	6682	6	6655	+27	6677	6	6664	+13	6649	6	6638	+11
3 1 1	9163	10	9151	+12	9183	10	9163	+20	9145	10	9127	+18
2 2 2	9979	3	9983	-4	10002	2	9997	+5	9953	2	9957	-4
4 0 0	13325	5	13310	+15	13326	5	13329	-3	13290	5	13276	+14
4 2 2	19956	4	19966	-10	19993	4	19993	0	19888	4	19914	-26
511 / 333	22438	8	22461	-23	22490	8	22492	-2	22399	8	22403	-4
	26598	9	26621	-23	26663	9	26657	+6	26566	9	26552	+14
4 4 0					29171	<1	29157	+14	29076	<1	29041	+35
5 3 1					33316	<1	33322	-6	33181	<1	33190	-9
6 2 0	33285	<1	33276	+9	35798	2	35821	-23	35677	2	35679	-2
5 3 3	35799	2	35772	+27	36682	1	36654	+28	36526	1	36509	+17
6 2 2	36588	1	36604	-16	39965	1	39986	-21	39793	1	39828	-35
4 4 4	39933	<1	39931	+2								

zweites Mal aufgerieben und in einer Tablettenpresse mit einem Druck von $8,1 \times 10^9$ Pa (810 bar) gepreßt. Die Preßlinge, deren Farbe keinen Unterschied zu dem Ausgangsmaterial zeigten, sind anschließend 24 Stunden bei 1300 K geglüht worden. Durch Rückwägung ergab sich ein Gewichtsverlust von 5,7%. Die Chrom-, Mangan- und Sauerstoffanalyse ergab eine Bruttozusammensetzung von $\text{Cr}_{1,03}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ (Tabelle 3.3.26).

Eine GUINIER-Aufnahme des getemperten Produktes konnte als Gemisch aus tetragonalem Spinell (A) mit den Gitterkonstanten $a = 587 \pm 1$, $c = 886 \pm 1$ pm, $c/a = 1,51$ und sehr wenig kubischem Spinell (B) mit der Gitterkonstante $a = 845 \pm 1$ pm indiziert werden (Tabelle 3.3.27 und Abbildung 3.3.15).

Es wurden jeweils etwa 100 mg dieser Substanz mit genau pipettierten Mengen verdünnter Salzsäure unterschiedlicher Konzentration versetzt. Die Flüssigkeiten wurden erhitzt und nach dem Erreichen des Siedepunktes zehn Minuten lang siedend belassen. Die Lösungen wurden dann kurz abgekühlt und das Ungelöste wie bereits beschrieben abzentrifugiert, chloridfrei gewaschen und getrocknet.

I. 116,93 mg Spinell wurden mit $50 \text{ cm}^3 \text{ HCl}_c$ und 50 cm^3 VE-Wasser (100 cm^3 Gesamtlösungsmittelmenge, Mischungsverhältnis 1 : 1) versetzt. Die Lösung war nach dem Sieden grün gefärbt. Die Auswaage des Rückstandes ergab 29,38 mg (Ausbeute 25,1%). Die gewonnene Substanz war schwarz und sehr fein.

II. 101,63 mg tetragonaler Spinell wurden mit $15 \text{ cm}^3 \text{ HCl}_c$ und 45 cm^3 VE-Wasser (60 cm^3 Gesamtlösungsmittelmenge, Mi-

schungsverhältnis 1 : 3) versetzt. Die Lösung war nach dem Sieden gelb gefärbt. Die Auswaage betrug 31,00 mg (Ausbeute 30,5%). Die Substanz war von gleicher Konsistenz wie bei I.

Tabelle 3.3.27: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß einer GUINIER-Aufnahme der Ausgangsverbindung von Serie 4a.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

A: tetragonal, $a = 587 \pm 1$, $c = 886 \pm 1$ pm, $c/a = 1,51$, RG = $I4_1/amd - D_{4h}^{19}$, $Z = 4$

Lit: $a = 590,4$, $c = 875,6$ pm, $c/a = 1,483$ {40}

B: kubisch, $a = 845 \pm 1$ pm, RG = $Fd\bar{3}m - O_h^7$, $Z = 8$

$\sin^2\theta_o$ I_o		- A -			- B -		
		hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ	hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ
2473	6	1 0 1	2477	-4			
6462	7	1 1 2	6465	-3			
6661	2				2 2 0	6649	+12
6875	3	2 0 0	6889	-14			
8523	5	1 0 3	8519	+4			
9127	4				3 1 1	9143	-16
9370	10	2 1 1	9366	+4			
9879	4	2 0 2	9910	-31			
13313	1				4 0 0	13299	+14
13767	3	2 2 0	13778	-11			
20276	2	3 1 2	20243	+33			
22321	3	3 0 3	22297	+24			
23156	7	3 2 1	23144	+12			
25845	8	2 2 4	25861	-16			
26567	2				4 4 0	26597	-30
27491	4	2 1 5	27491	0			
36033	2	4 1 3	36074	-41			
39661	1	4 0 4	39638	+23			

III. 99,95 mg tetragonaler Spinell wurden mit 20 cm³ HCl_c und 30 cm³ VE-Wasser (50 cm³ Gesamtlösungsmittelmenge, Mischungsverhältnis 1 : 1,5) versetzt. Die Lösung war nach dem Sieden wie bei I grün gefärbt. Die Auswaage betrug 24,13 mg (Ausbeute 24,1%).

IV. 103,65 mg tetragonaler Spinell wurden mit 25 cm³ HCl_c und 25 cm³ VE-Wasser (50 cm³ Gesamtlösungsmittelmenge, Mischungsverhältnis 1 : 1) versetzt. Die Lösung war nach dem Sieden ebenfalls grün gefärbt. Die Auswaage betrug 25,72 mg (Ausbeute 24,8%).

Von allen Präparaten wurden GUINIER-Aufnahmen angefertigt, wobei jeweils zwei Substanzen gemeinsam untersucht wurden.

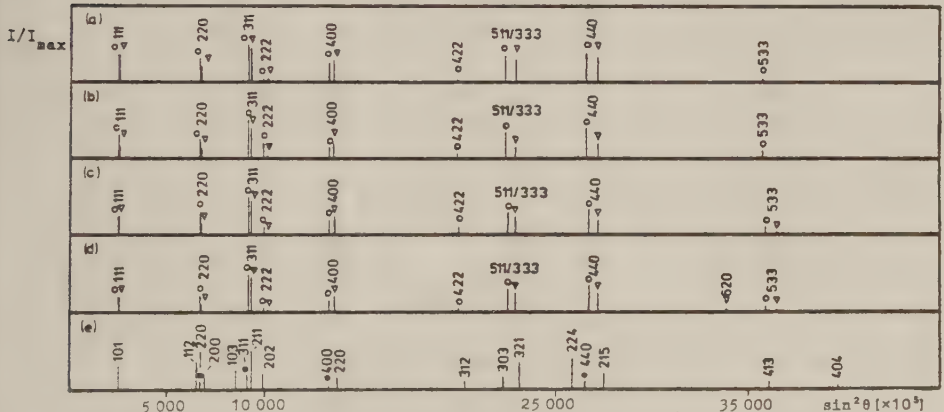


Abbildung 3.3.15: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen die $\sin^2\theta$ -Werte gemäß der GUINIER-Aufnahmen von Proben der Serie 4a {I: (a), II: (b), III: (c), IV: (d); die offenen Kreise (o) kennzeichnen die Reflexe des kubischen Spinell 1, die Dreiecke (▽) jene des kubischen Spinell 2} sowie der Ausgangssubstanz {(e); die gefüllten Kreise (●) kennzeichnen die Reflexe des kubischen Spinell (B), die Reflexe des tetragonalen Spinell (A) sind nicht gesondert gekennzeichnet}.

Bei den einzelnen Aufnahmen unterschied sich nicht die Lage der Reflexe auf dem Film sondern lediglich die Intensitätsabfolge. Alle vier Präparate konnten unter der Annahme indiziert werden, daß zwei kubische Spezies nebeneinander vorliegen, denen Gitterkonstanten von $a = 845 \pm 1$ pm (I und II) - bzw.

Tabelle 3.3.28: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahmen der Proben aus Serie 4a (I - IV).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

I-1: kubisch, $a = 845 \pm 1$ pm, RG = Fd3m - 0_h^7 , Z = 8

I-2: kubisch, $a = 837 \pm 1$ pm, RG = Fd3m - 0_h^7 , Z = 8

$\sin^2\theta_o$	I_o	- 1 -			Δ	- 2 -			Δ
		h	k	l		$\sin^2\theta_c$	Δ	Δ	
2469	7	1	1	1	-22	2491			
2527	7						1	1	1
6619	6	2	2	0	-23	6642		2543	-16
6746	4						2	2	0
9132	10	3	1	1	-1	9133		6782	-36
9299	9						3	1	1
9912	1	2	2	2	-52	9964		9325	-26
10122	1						2	2	2
13280	5	4	0	0	-5	13285		10173	-51
13531	6						4	0	0
19928	1	4	2	2	+1	19927		13564	-33
22407	7	511 / 333			-11	22418			
22890	6						511 / 333	22890	0
26147	<1								
26571	8	4	4	0	+2	26569			
27184	7						4	4	0
35730	1	5	3	3	+27	35703		27129	+55

$a = 844 \pm 1$ pm (III und IV) - und $a = 837 \pm 1$ pm zugeordnet werden können. Lediglich bei dem ersten Film (Präparate I und II) sind zwei schwache Reflexe vorhanden, die nicht indiziert werden können. Die beobachteten und berechneten $\sin^2\theta$ -Werte sind in Tabelle 3.3.28 wiedergegeben. Dem Vergleich der Re-

Tabelle 3.3.28: Fortsetzung

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

II-1: kubisch, $a = 845 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - 0_h^7$, $Z = 8$

II-2: kubisch, $a = 837 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - 0_h^7$, $Z = 8$

$\sin^2\theta_o$ I_o		- 1 -			- 2 -		
		h	k	l	$\sin^2\theta_c$	Δ	
2469	6	1	1	1	2491	-22	
2527	3						1 1 1 2543 -16
6471	<1						
6619	5	2	2	0	6642	-23	
6746	1						2 2 0 6782 -36
9132	10	3	1	1	9133	-1	
9299	3						3 1 1 9325 -26
9912	4	2	2	2	9964	-52	
10122	<1						2 2 2 10173 -51
13280	3	4	0	0	13285	-5	
13531	~						4 0 0 13564 -33
19928	1	4	2	2	19927	+1	
22407	7	511 / 333			22418	-11	
22890	3						511 / 333 22890 0
26147	<1						
26571	8	4	4	0	26569	+2	
27184	4						4 4 0 27129 +55
35730	2	5	3	3	35703	+27	

flexintensitäten kann entnommen werden, daß die Probe II den geringsten Anteil an der Spinellspezies mit der kleinen Gitterkonstante enthält (Abbildung 3.3.15).

An allen Substanzen wurden Chrom- und Manganbestimmungen durchgeführt. Da die erhaltenen Analysenwerte stark streuten, wurde der verbliebene Rest zu Kontrollanalysen herangezogen.

Tabelle 3.3.28: Fortsetzung.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

III-1: kubisch, $a = 844 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

III-2: kubisch, $a = 837 \pm 1$ pm, $RG = Fd3m - O_h^7$, $Z = 8$

$\sin^2 \theta_o$ I_o		- 1 -			- 2 -		
		h k l	$\sin^2 \theta_c$	Δ	h k l	$\sin^2 \theta_c$	Δ
2476	5	1 1 1	2501	-25			
2539	5				1 1 1	2542	-3
6647	6	2 2 0	6669	-22			
6752	3				2 2 0	6779	-27
9125	10	3 1 1	9170	-18			
9324	9				3 1 1	9321	+3
9953	2	2 2 2	10003	-50			
10168	<1				2 2 2	10169	-1
13318	4	4 0 0	13338	-20			
13581	5				4 0 0	13559	+22
19997	2	4 2 2	20007	-10			
22506	6	511 / 333	22508	-2			
22887	5				511 / 333	22880	+7
26690	7	4 4 0	26676	+14			
27171	4				4 4 0	27117	+54
35873	2	5 3 3	35845	+28			
36444	<1				5 3 3	36439	+5

Auf Grund der geringen Substanzmenge wurden die Analysenlösungen nicht verdünnt, so daß die Genauigkeit etwas verbessert wurde. Mittelt man über alle erhaltenen Prozentwerte, so gelangt man im Schnitt zu einer Bruttozusammensetzung von $\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_3$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3.29 wiedergegeben.

Tabelle 3.3.28: Fortsetzung

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

IV-1: kubisch, $a = 844 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3m - O_h^7$, $Z = 8$

IV-2: kubisch, $a = 837 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3m - O_h^7$, $Z = 8$

$\sin^2 \theta_o$	I_o	- 1 -			- 2 -		
		h	k	l	$\sin^2 \theta_c$	Δ	
2476	4	1	1	1	2501	-25	
2539	4						1 1 1 2542 -3
6647	4	2	2	0	6669	-22	
6752	2						2 2 0 6779 -27
9152	10	3	1	1	9170	-18	
9324	9						3 1 1 9321 +3
9953	1	2	2	2	10003	-50	
10163	<1						2 2 2 10169 -1
13318	3	4	0	0	13338	-20	
13581	4						4 0 0 13559 +22
19997	1	4	2	2	20007	-10	
22506	6	511 / 333			22508	-2	
22887	5						511 / 333 22880 +7
26690	7	4	4	0	26676	+14	
27171	5						4 4 0 27117 +54
33839	<1						6 2 0 33896 -57
35873	1	5	3	3	35845	+28	
36444	<1						5 3 3 36439 +5

Tabelle 3.3.29: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an den Proben der Serie 4a (I - IV).

Nr.	Ew. [mg]	Chrom [mg] [%]*		Mangan [mg] [%]*		Bruttoformel
I	15,97	4,75	29,7	5,87	36,8	$\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_3$
	6,04	1,86	30,7	2,23	37,0	$\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_3$
II	13,89	4,55	32,7	6,26	45,1	$\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{2,4}\text{O}_4$
	4,75	1,31	27,7	1,62	34,0	$\text{Cr}_{0,7}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_3$
III	11,62	3,31	28,5	3,93	33,8	$\text{Cr}_{0,7}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$
	2,87	0,93	32,3	0,98	34,2	$\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_3$
IV	15,06	4,55	30,2	5,56	36,9	$\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_3$
	2,32	0,77	33,3	0,83	35,9	$\text{Cr}_{1,0}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_3$
$\emptyset$			30,7		36,7	$\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_3$
*) die Abweichungen in der letzten Stelle bei den kleinen Einwaagen werden durch Rundungsfehler hervorgerufen.						

3.3.6.5 Serie 4b

2 478,1 mg aus MnCl_2 dargestelltes Mn_2O_3 wurden mit 1 192,9 mg Cr_2O_3 wie schon in Abschnitt 3.3.6.4 beschrieben vermischt und mit einem Druck von etwa $8,1 \times 10^9$ Pa (810 bar) zu einer Tablette gepreßt. Die Mischung war vor und nach dem Pressen grün gefärbt. Sie wurde in einem Korundbömbchen 24 Stunden bei 1300 K getempert. Die Gewichtsabnahme dabei betrug 5,1%. Die Röntgenaufnahme zeigt das Vorliegen von tetragonalem Spinell mit den Gitterkonstanten $a = 586,2 \pm 0,4$ und $c = 871,9 \pm 0,6$ pm, $c/a = 1,487$ (Literaturwerte: $a = 590,4$, $c = 875,6$ pm, $c/a = 1,483$ {40}). Daneben sind einige Reflexe vorhanden, die einer

kubischen Spinellspezies mit der Gitterkonstante $a = 843 \pm 1$ pm zugeordnet werden können (Tabelle 3.3.30 und Abbildung 3.3.16). Aus der Chrom- und Manganbestimmung läßt sich eine Bruttozusammensetzung von $\text{Cr}_{0,68}\text{Mn}_{1,31}\text{O}_3$ (ZME = 1,99) errechnen (Tabelle 3.3.31).

I. 1 225,3 mg des tetragonalen Spinells werden mit einer Mischung aus $150 \text{ cm}^3 \text{HCl}_c$ und $150 \text{ cm}^3 \text{VE-Wasser}$ versetzt,

Tabelle 3.3.30: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme der Ausgangsverbindung von Serie 4b.

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

A: tetragonal, $a = 586,2 \pm 0,4$, $c = 871,9 \pm 0,6$ pm, $c/a = 1,487$, $\text{RG} = \text{I}4_1/\text{amd} - \text{D}_{4h}^{19}$, $Z = 4$

Lit: $a = 590,4$, $c = 875,6$ pm, $c/a = 1,483$ {40}

B: kubisch, $a = 843 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3m - \text{O}_h^7$, $Z = 8$

$\sin^2\theta_o$ I_o		- A -			- B -		
$\sin^2\theta_o$	I_o	hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ	hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ
2491	6	1 0 1	2487	+4	1 1 1	2504	-13
6523	7	1 1 2	6535	-12			
6697	1				2 2 0	6678	+19
6849	3	2 0 0	6826	+23			
8765	4	1 0 3	8730	+35			
9200	1				3 1 1	9182	+18
9322	10	2 1 1	9313	+9			
9914	5	2 0 2	9948	-34			
13693	4	2 2 0	13653	+40			
20210	3	3 1 2	20187	+23			
22408	5	3 0 3	22383	+25			
22960	5	3 2 1	22966	-6			
26103	9	2 2 4	26139	-36			
26727	1				4 4 0	26712	+15
27269	3	4 0 0	27305	-36			
36073	4	4 1 3	36036	+37			
39770	5	4 0 4	39792	-22			

Tabelle 3.3.31: Ergebnisse einer Chrom- und Manganbestimmung bei dem Ausgangsprodukt der Serie 4b.

Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
50,42	11,48	22,8	23,39	46,4

die durch jeweils dreimaliges Pipettieren von je 50 cm³ der angegebenen Flüssigkeiten hergestellt wurde (300 cm³ Lösungsmittelmenge, Verhältnis 1 : 1). Durch Abpipettieren und Auswiegen von 10 cm³ des Lösungsmittelgemisches wurde die Dichte der verdünnten Salzsäure zu 1,088 g/cm³ bestimmt, was 5,4 Mol/dm³ HCl entspricht {99}. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und 33 Minuten gekocht. Bereits nach kurzer Kochzeit färbte sich die Lösung grün. Nach dem Abkühlen wurde der verbliebene Festkörper durch ein Ultrafiltrationsgerät abfiltriert und auf dem Filter so lange gewaschen, bis Indikatorpapier keine saure Reaktion mehr zeigte. Die Substanz wurde auf dem Filter in einem Trockenschrank bei 390 K getrocknet. Die Rückwägung ergab 249,93 mg (Ausbeute 20,40%).

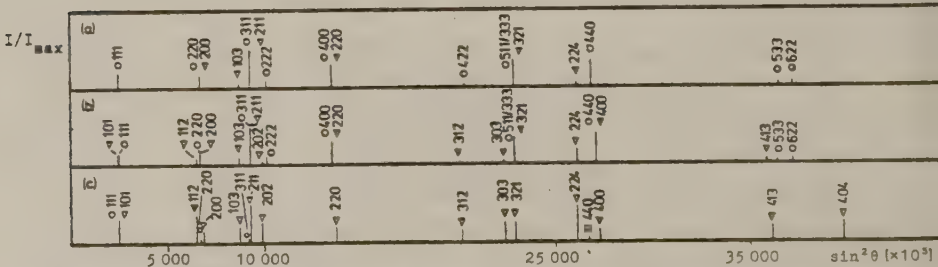


Abbildung 3.3.16: Auftragung der geschätzten Intensitäten gegen $\sin^2\theta$ -Werte gemäß der GUINIER-Aufnahmen der Proben von Serie 4b {(I): (a), (II): (b)} sowie der dazugehörigen Ausgangssubstanz (c); die Kreise (o) kennzeichnen die Reflexe der kubischen, Dreiecke (v) jene der tetragonalen Spinelle.

Die GUINIER-Aufnahme der schwarzen Substanz zeigt neben Reflexen eines kubischen Spinells ($a = 837 \pm 1$ pm) einige Reflexe, die einer tetragonalen Spinell-Spezies zugeordnet werden müssen. Hierfür können Gitterkonstanten von $a = 590,5 \pm 0,3$ und $c = 869,8 \pm 0,5$ pm, $c/a = 1,743$ berechnet werden (Tabelle 3.3.32 und Abbildung 3.3.16). Eine Analyse des Gemisches ergibt 29,5% Chrom und 37,5% Mangan, woraus sich unter der Annahme, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, eine Bruttoformel von $\text{Cr}_{0,83}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_3$ ergibt (Tabelle 3.3.33).

Tabelle 3.3.32: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des Serienversuchs 4b (I).

A: kubisch, $a = 837 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3m - \text{O}_h^7$, $Z = 8$

B: tetragonal, $a = 590,5 \pm 0,3$, $c = 869,8 \pm 0,5$ pm, $c/a = 1,473$, $\text{RG} = \text{I}4_1/\text{amd} - \text{D}_{4h}^{19}$, $Z = 4$

Lit: $a = 590,4$, $c = 875,6$ pm, $c/a = 1,483$ {40}

		- A -			- B -		
$\sin^2\theta_o$	I_o	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ	h k l	$\sin^2\theta_c$	Δ
2522	4	1 1 1	2543	-21			
6765	3	2 2 0	6781	-16	2 0 0	6805	-40
8744	1				1 0 3	8759	-15
9315	10	3 1 1	9323	-8	2 1 1	9290	+25
10156	2	2 2 2	10171	-15			
13569	6	4 0 0	13561	+8	2 2 0	13610	-41
20370	1	4 2 2	20342	+28			
22926	7	5 1 1 / 3 3 3	22885	+41	3 2 1	22900	+26
26162	1				2 2 4	26157	+5
27118	7	4 4 0	27122	-4			
36496	1	5 3 3	36446	-50			
37214	1	6 2 2	37293	-79			

Tabelle 3.3.33: Ergebnisse der Chrom- und Manganbestimmungen an den Proben der Serie 4b.

Ew. [mg]	Chrom		Mangan	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
- (I) -				
49,64	14,64	29,5	18,63	37,5
- (II) -				
50,55	13,59	26,9	20,85	41,2

II. 1 073,74 mg des tetragonalen Spinells wurden mit einem abpipettierten Gemisch aus 75 cm³ HCl_c (50 + 25 cm³) und 225 cm³ VE-Wasser (2 × 100 cm³ + 25 cm³) (300 cm³ Lösungsmittelmenge, Mischungsverhältnis 1 : 3) versetzt. Die Dichte der Flüssigkeit wurde wie zuvor bestimmt. Sie betrug 1,046 g/cm³, was einem Gehalt an HCl von 2,8 Mol/dm³ entspricht {99}. Die Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und 33 Minuten lang kochen gelassen. Sie färbte sich zunächst gelb, später grün, wobei die Farbe aber heller als bei Versuch I blieb. Der verbliebene Rückstand wurde ebenfalls durch ein Ultrafilter abfiltriert und mit VE-Wasser solange gewaschen, bis keine saure Reaktion mehr feststellbar war. Die schwarze Substanz wurde getrocknet und zurückgewogen.

Die Auswaage betrug 488,80 mg (Ausbeute 45,52%). Die GUINIER-Aufnahme der Substanz zeigt wie bei Versuch I die Reflexe eines Gemisches aus tetragonalem und kubischem Spinell. Es errechnet sich für den kubischen Anteil eine Gitterkonstante $a = 837 \pm 1$ pm und für die tetragonale Spezies die Gitterkon-

stanten $a = 591,2 \pm 0,2$, $c = 868,9 \pm 0,4$ pm, $c/a = 1,470$ (Tabelle 3.3.34 und Abbildung 3.3.16). Aus den Analysenwerten läßt sich unter der Annahme, daß der Rest der Substanz Sauerstoff ist, eine Bruttoformel von $\text{Cr}_{0,78}\text{Mn}_{1,13}\text{O}_3$ errechnen (Tabelle 3.3.33).

Tabelle 3.3.34: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter $\sin^2\theta$ -Werte ($\times 10^5$) gemäß der GUINIER-Aufnahme des Serienversuchs 4b (II).

benutzte Wellenlänge: 154,051 pm

A: kubisch, $a = 837 \pm 1$ pm, $\text{RG} = \text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$, $Z = 8$

B: tetragonal, $a = 591,2 \pm 0,2$, $c = 868,9 \pm 0,4$ pm, $c/a = 1,470$, $\text{RG} = \text{I}4_1/\text{amd} - \text{D}_{4h}^{19}$, $Z = 4$

Lit: $a = 590,4$, $c = 875,6$ pm, $c/a = 1,483$ {40}

$\sin^2\theta_o$ I_o		- A -			- B -		
		hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ	hkl	$\sin^2\theta_c$	Δ
2474	3				1 0 1	2483	-9
2522	3	1 1 1	2541	-19			
6534	2				1 1 2	6538	-4
6765	3	2 2 0	6776	-11	2 0 0	6789	-24
8744	2				1 0 3	8769	-25
9315	10	3 1 1	9317	-2	2 1 1	9272	+43
9943	1				2 0 2	9932	+11
10156	2	2 2 2	10164	-8			
13569	6	4 0 0	13552	+17	2 2 0	13578	-9
20093	1				3 1 2	20116	-23
22382	<1				3 0 3	22348	+34
22926	7	5 1 1 / 3 3 3	22869	+57	3 2 1	22851	+75
26162	4				2 2 4	26151	+11
27118	8	4 4 0	27104	+14	4 0 0	27157	-39
35893	1				4 1 3	35926	-33
36428	<1	5 3 3	36420	+8			
37214	1	6 2 2	37267	-53			

3.3.6.6 Resümee der Serienuntersuchungen

Die Ergebnisse aus Serie 1 (Abschnitt 3.3.6.1, S. 158) zeigen, daß das Produkt, das bei der Säurebehandlung von Chrom-Mangan-Spinellen entsteht, weitgehend unabhängig von dem Mengenverhältnis Säure zu Festkörper ist. Auch ist dieser Prozeß reproduzierbar (Serie 2, Abschnitt 3.3.6.2, S. 162).

Dagegen zeigt die Serie 4 (a und b), daß eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration festzustellen ist. Es bildet sich umso weniger von dem neuen schwarzen Spinell mit der kurzen Gitterkonstante ($934 \text{ pm} \leq a \leq 939 \text{ pm}$) je weiter die Salzsäure verdünnt wird.

Weiterhin deuten die Versuche darauf hin, daß die Reaktion stark von der Art der Oberflächen der als Ausgangssubstanz verwendeten Pulver ist. Setzt man ein Thermolyseprodukt von Chrommanganoxidhydrat (Kapitel 3.1) ein, einerlei ob es sich um einen tetragonalen Spinell (VK2, VK3) oder um ein Gemisch aus Partreidgeit und kubischem Spinell handelt (Serien 1 und 2), so findet eine Umsetzung zu dem neuen kationenarmen Spinell statt. Wird dagegen ein kubischer Spinell alleine (Serie 3) oder ein nach der Vorschrift von BUHL {40} präparierter tetragonaler Spinell (Serien 4a und 4b) verwendet, so findet entweder keine (Serie 3) oder eine unvollständige Reaktion (Serien 4a und 4b) statt. Offensichtlich handelt es sich bei den Thermolyseprodukten des Chrommanganoxidhydrates um aktive Substanzen als die übrigen erwähnten.

3.3.7 Diskussion der Ergebnisse

Da nicht auszuschließen war, daß die Thermolyseprodukte von Chrom(III)-mangan(IV)-oxidhydrat noch säurelösliche Verunreinigungen enthalten, wurden einige Proben mit halbkonzentrierter kochender Salzsäure behandelt. Es wurden aber keine löslichen Verunreinigungen festgestellt. Die eingesetzte Substanz veränderte sich insgesamt:

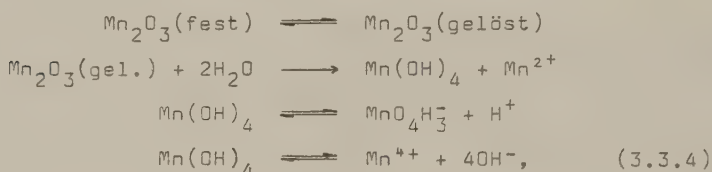
Das Ausgangsprodukt, das als tetragonaler Spinell (Farbe: braun) vorlag, löste sich nur teilweise. Es blieb eine schwarze Substanz übrig, deren GUINIER-Aufnahme (Abbildung 3.3.4, S. 137) ganz schwach die drei stärksten Reflexe der Ausgangssubstanz neben einer großen Anzahl neu hinzugekommener Reflexe zeigte, die teilweise als Dublett vorlagen. Diese konnten als Gemisch zweier Verbindungen indiziert werden, die im kubischen Spinell-Typ mit Gitterkonstanten zwischen 836 und 837 pm kristallisieren.

Wiederholungen dieses Experiments lieferten röntgenographisch einphasige Produkte (VK2, Abschnitt 3.3.2; VK3, Abschnitt 3.3.3), deren GUINIER-Aufnahmen sich beide kubisch flächenzentriert mit $a = 834$ pm indizieren lassen. Die aus den Analysenwerten (einschließlich Sauerstoffbestimmung) errechneten Zusammensetzungen sind $\text{Cr}_{1,06}\text{Mn}_{1,37}\text{O}_4$ (VK2) bzw. $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3). Bei VK2 beträgt die Prozentsumme 101,4% bei VK3 99,7%.

Die pyknometrische Dichte wurde für VK2 zu $4,2 \text{ g/cm}^3$, für VK3 zu $4,1 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Trotz der unterschiedlichen Ausgangssubstanzen (VK2: tetragonaler Spinell, bei 770 K darge-

stellt; VK3: Gemisch aus tetragonalem Spinell und Partreidgeit, bei 1170 K dargestellt) weichen die Produkte der Säurebehandlung in der Zusammensetzung und den Zellmaßen nur wenig von einander ab.

PERRAULT, BRENET & COEFFIER {100} beobachteten, daß sich Mn_2O_3 bei 370 K in verdünnter Schwefelsäure der Dichte 1,03 g/cm^3 vollständig auflöst und eine farblose, durchscheinende, kristalline Substanz bildet, die bei Anwesenheit von Wasser spontan zu einer $\alpha\text{-MnO}_2$ -Spezies weiterreagiert. Diese Reaktion soll nach früheren Untersuchungen dieser Autoren {101} gemäß folgendem Schema ablaufen:

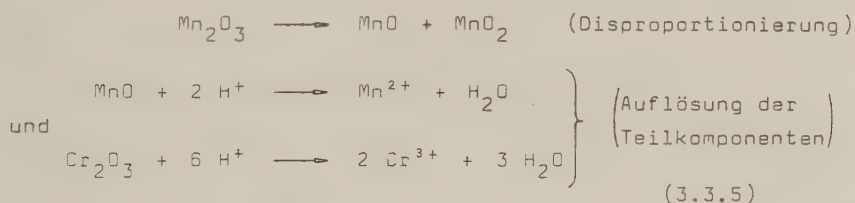


wobei die farblose Substanz sehr wahrscheinlich $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ist, das sich im alkalischen Milieu zu Manganaten(IV) umsetzt, in saurem Milieu aber zu Mn^{2+} reduziert wird.

HUNTER {102} berichtete 1981 über die Darstellung einer neuen MnO_2 -Variante ($\lambda\text{-MnO}_2$, $a = 803$ pm, $d_{\text{pyk}} = 4,49$ g/cm^3 , $d_{\text{rö}} = 4,46$ g/cm^3), die im Spinell-Typ kristallisiert und durch Säurebehandlung aus LiMn_2O_4 (Spinell-Typ, $a = 824$ pm) erhalten wird. Die Ausbeute an $\lambda\text{-MnO}_2$ war hierbei unabhängig von der Art der verwendeten Säure (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), aber abhängig von dem eingestellten pH-Wert der Lösung, welcher zwischen 1 und 5 lag. Die Ausbeute nahm mit steigendem pH ab und betrug 98% bei $\text{pH} = 1$. HUNTER diskutiert im Gegensatz zu PERRAULT,

BRENET & COEFFIER ein topotaktisches Modell, wobei die Struktur der Ausgangssubstanz unverändert bleibt. Die Änderung der Zusammensetzung eines LiMn_2O_4 -Kristalls erfolgt durch Wanderung von kleinen Li^+ -Ionen und die aus Mn^{3+} und e^- gebildeten Mangan(II)-ionen solvatisiert werden. Allerdings hatte HUNTER keine Erklärung für die pH-Abhängigkeit dieser Reaktion und für die Beobachtung, daß bei unvollständiger Reaktion die Reflexe der Ausgangssubstanz erhalten bleibt. Analog den zuvor dargestellten Überlegungen kann die Umsetzung zur Bildung von $\text{Cr}_{28}^{3+}\text{Mn}_{14}^{2+}\text{Mn}_{20}^{4+}\text{O}_{96}^*$ (VK2, VK3) gedeutet werden:

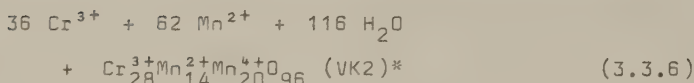
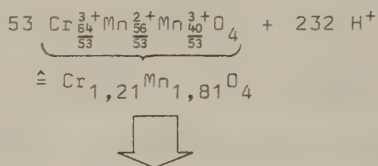
Die prinzipiellen Teilschritte dieser Reaktion sind



Will man anhand dieser Einzelreaktionen ein Gesamtreaktionschema der Umsetzung in Abschnitt 3.3.2 (Präparat VK2) formulieren, so sind folgende Randbedingungen zu beachten: Die Reaktion läuft in stark saurem Medium ab, die Ausgangsverbindung ist ein tetragonaler Spinell der Zusammensetzung $\text{Cr}_{1,10}\text{Mn}_{1,79}\text{O}_4$. Der Festkörper, der bei dieser Umsetzung entsteht, hat die Zusammensetzung $\text{Cr}_{28}^{3+}\text{Mn}_{14}^{2+}\text{Mn}_{20}^{4+}\text{O}_{96}^*$ und in der Lösung liegen nach der Reaktion Chrom(III)- und Mangan(II)-ionen im Verhältnis 1:1,90 nebeneinander vor. In Anlehnung an diese Werte läßt

*) vgl. Diskussion zum Kapitel 3.4 (Abschnitt 3.4.7)

sich unter Berücksichtigung der Stoff- und Ladungsbilanz folgendes Reaktionsschema formulieren:



Dieses Reaktionsschema gibt nur in Ungefähr die beobachteten Verhältnisse wieder und soll lediglich dazu dienen, die beobachtete Umsetzung plausibel zu machen.

Da das Chrom / Sauerstoff-Verhältnis vor und nach der Säurebehandlung sehr ähnlich ist, spricht diese Reaktion für die Vermutung von HUNTER, daß die Mangan(III)-Ionen im Inneren des Kristalls über eine Elektronenleitung oxidiert werden und an der Kristalloberfläche die dort durch Reduktion gebildeten Mangan(II)-Ionen in Lösung gehen. Allerdings ist der Anteil der insgesamt gelösten Substanzmenge recht hoch (hier waren es 43% der gesamten Substanz, bei HUNTER waren es 29%), was auf das gleichzeitige Lösen von Cr^{3+} zurückzuführen ist.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde im übersauren Gebiet gearbeitet. Um die bei dieser Arbeit verwendeten Säurestärken mit denen zu vergleichen, die die referierten Autoren verwendet haben, sollen die Aciditäten grob quantifiziert werden. Für die stärkste hier verwendete Verdünnung (1 : 3)

*) vgl. Fußnote auf S. 187

ergab sich ein Gehalt von $m = 2,8 \text{ Mol/dm}^3$ (S. 171 und 182).

HAMMET & DEYRUP {103} geben die Acidität solcher Lösungen mit

$$H_0 \equiv -\log a^+ \cdot \frac{y_{A^-}}{y_{HA^+}} = p_K(HA^+) + \log \frac{c_A}{c_{HA^+}} \quad (3.3.7)$$

an. Die daraus abgeleiteten Werte von H_0 sind bei KORTÜM {104} graphisch gegen die Molzahl (m) aufgetragen. Danach erhält man für $m = 2,8$ ein H_0 von $-0,9$, für die Verdünnung $1:1$ ($m = 5,4$) ein H_0 von $-1,6$ und für die dritte verwendete Verdünnung ($1:1,5$, $m = 4,4$) ein H_0 von $-1,4$. PERRAULT & MITARBEITER verwendeten dagegen eine wesentlich verdünntere Säure mit einem H_0 von $+0,1$, während die Reaktionen von HUNTER bei Säurekonzentrationen im pH-Bereich stattfanden.

Die durch Säurebehandlung präparierte Verbindung

$Cr_{1,15}Mn_{1,43}O_4$ (VK3) ist thermisch instabil und geht beim Erhitzen auf 1420 K in $Cr_{1,28}Mn_{1,61}O_4$ ($\Sigma ME = 2,89$) über (Spinell-Typ, $a = 847 \text{ pm}$). Erhitzt man VK3 lediglich auf 770 K , so wird weniger Sauerstoff abgegeben und man erhält die Zusammensetzung $Cr_{1,20}Mn_{1,53}O_4$ ($\Sigma ME = 1,73$; Spinell-Typ, $a = 843 \text{ pm}$). Eine Rückoxidation bei 10^7 Pa (100 bar) Sauerstoffdruck konnte nicht sicher nachgewiesen werden. Die Analysenwerte zeigten zwar eine Zunahme der relativen Molmasse (Normierung auf $\Sigma ME = 3$) von $1,0\%$, aus ihnen kann aber nicht mit Sicherheit auf eine unterschiedliche Zusammensetzung geschlossen werden (S. 154/155).

Aus den sich anschließenden Serienuntersuchungen (Abschnitt 3.3.6), bei denen die Abhängigkeit der Säurereaktion von der Probemenge, der Säurekonzentration und der Art des eingesetz-

ten Festkörpers untersucht wurde, konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

Eine Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktes nach der Säurebehandlung von dem Verhältnis Flüssigkeit zu Festkörper besteht nicht. Die beiden extremsten Ansätze der Serie 1 (Abschnitt 3.3.6.1; 500 cm³ Lösungsmittel und 0,5 g Substanz; 100 cm³ Lösungsmittel und 2 g Substanz) ergaben Proben mit gleicher Gitterkonstante und gleicher Zusammensetzung ($a = 839 \text{ pm}$; $\text{Cr}_{0,99/0,94}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_3$).

Dagegen konnte eine Abhängigkeit der erhaltenen Produkte

- (a) von der Natur der Ausgangssubstanz und
- (b) von der Acidität der Reaktionssäure festgestellt werden.

zu (a):

Verwendet man als Ausgangssubstanz ein Thermolyseprodukt (1070 K), dessen Bruttozusammensetzung $\text{Cr}_{0,74}\text{Mn}_{1,22}\text{O}_3$ ($\text{Cr}_{0,99}\text{Mn}_{1,63}\text{O}_4$) beträgt und aus einem Gemisch von Spinell ($a = 847 \text{ pm}$) und Partreidgeit ($a = 938 \text{ pm}$) besteht, so erhält man ein schwarzes Produkt, das Röntgenreflexe eines kubischen Spinells zeigt, allerdings mit Gitterkonstanten zwischen 835 und 839 pm. Teilweise wurde zusätzlich ein geringer Anteil Partreidgeit gefunden (Serie 1 und 2).

Setzt man dagegen einen kubischen Spinell ($a = 847 \text{ pm}$, $\text{Cr}_{1,37}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$, 1070 K) ein, bei dessen Darstellung kein Partreidgeit gebildet wurde, so findet keine Reaktion statt und die Substanz wird nahezu unverändert wiedergewonnen.

Eine ähnliche Feststellung kann auch für den tetragonalen Spinell getroffen werden. Während bei der Präparation von VK2

und VK3 die eingesetzte Substanz ($\text{Cr}_{1,10}\text{Mn}_{1,79}\text{O}_4$ bzw. $\text{Cr}_{0,94}\text{Mn}_{2,01}\text{O}_4$) vollständig zu dem kationenarmen Spinell umgewandelt wird, reagieren die tetragonalen Spinelle, die nach der Vorschrift von BUHL {40} extra für die Serien 4a und 4b präpariert wurden,* zu Substanzgemischen ab, die im Falle von 4a aus zwei kubischen Spinellen mit den Gitterkonstanten $a_1 = 837 \text{ pm}$ und $a_2 = 845 \text{ pm}$ und im Falle von 4b aus kubischem Spinell ($a = 837 \text{ pm}$) und nicht umgesetztem tetragonalem Spinell bestehen.

zu (b):

Der Einfluß der Säurestärke wurde bereits von HUNTER {102} beschrieben, wobei mit steigender Säurestärke die Ausbeute an Mangan(IV)-reicherer Substanz größer wird. Ein gleicher Effekt wurde auch bei den Serien 4a und 4b festgestellt. Er ist allerdings bei dieser Arbeit nicht exakt quantifizierbar, da Anhaltsgrößen wie etwa der Lithiumgehalt fehlen. Dennoch ist aus den GUINIER-Aufnahmen (Abbildungen 3.3.15 und 3.3.16) ersichtlich, daß der Anteil kubischen Spinells mit der kurzen Gitterkonstante ($a < 840 \text{ pm}$) um so geringer ist, je verdünnter die verwendete Säure war.

Die von HUNTER und in dieser Arbeit (VK1, Serie 4) niedergelegten Beobachtungen, daß unvollständige Reaktionen sich darin ausdrücken, daß unumgesetzte Substanz neben vollständig umgesetzter Substanz gefunden wird, statt daß sich ein homogenes

*) GUINIER-Aufnahme: tetragonaler Spinell (4a: $a = 587$, $c = 886 \text{ pm}$; 4b: $a = 586$, $c = 872 \text{ pm}$) mit kleinen Anteilen kubischen Spinells (4a: $a = 845 \text{ pm}$; 4b: $a = 843 \text{ pm}$).

Gemisch mit teilweise umgesetzter Substanz bildet, kann durch einen Oberflächeneffekt erklärt werden. Ein Kristallpulver besteht aus einer sehr großen Menge einzelner, sehr kleiner Kristallite mit unterschiedlichen Oberflächen. Diese Oberflächen sind in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen mehr oder weniger ideal ausgebildet und mitunter chemisch verschieden. Diese unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit ist bei jeder einzelnen Präparation sicherlich in der Art einer BOLTZMANN-Statistik verteilt.

Die oben geschilderten Beobachtungen lassen sich dann dadurch erklären, daß es für jede Oberflächenbeschaffenheit der Probe eine gewisse Protonengrenzkonzentration gibt, oberhalb derer die in Gleichung (3.3.6) beschriebene Reaktion vollständig abläuft. Bei niedrigerer Protonenkonzentration wird es bei der gleichen Probe weniger Kristalle geben, deren Oberflächenbeschaffenheit eine Disproportionierung des Mangans zuläßt, als bei hoher Säurekonzentration.

Sowohl bei den Produkten der Serien 1 und 2 als auch bei der Serie 4a wurden Substanzen erhalten, deren Zusammensetzung nahe bei ME_2O_3 ($ME = Cr, Mn$) lag und deren GUINIER-Aufnahmen das Vorliegen von kubischen Spinellen anzeigen. Bereits in den Diskussionen zu den Kapiteln 3.1 und 3.2 wurden diese auffälligen Stöchiometrie-Struktur-Beziehungen festgestellt, aber nicht abschließend diskutiert. Zum Verständnis dieser Strukturen muß an dieser Stelle auf diejenigen komplizierten Verhältnisse eingegangen werden, die man bei Oxiden des Mangans, Chroms, Eisens und Aluminiums findet.

SAWAMOTO {67} berichtet über CrMnO_3 , das sich bei 1470 K und Drücken oberhalb 5×10^8 Pa (5 kbar) bildet. Es kristallisiert in einem triklin verzerrten Ilmenit-Typ und zersetzt sich bei 770 K an Luft binnen 48 Stunden zu Mn_2O_3 und Cr_2O_3 .

Unter Normaldruck (10^5 Pa) fanden POLLERT, NEVRIVA & NOVAK {105} bei ihren Untersuchungen im System $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ hauptsächlich Spinelle. Bei 20% Cr_2O_3 beobachteten sie eine zweite Phase, der sie die Zusammensetzung $\text{Mn}_{1,74}\text{Cr}_{0,36}\text{O}_3$ zuschrieben und die im Korund-Typ kristallisiert. Bei einem Anteil von 50% Cr_2O_3 wird ein Spinell gefunden, dem nicht die Zusammensetzung MnCrO_3 , sondern $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (ME_2O_3) zugeschrieben wird. Die Zusammensetzungen wurden aus den beobachteten Gitterkonstanten abgeleitet.

Verbindungen mit der Zusammensetzung ME_2O_3 , die im Spinell-Typ kristallisieren, werden gewöhnlich als $\gamma\text{-ME}_2\text{O}_3$ bezeichnet. Man kennt solche Verbindungen von Aluminium, Chrom, Mangan und Eisen, wobei es mit Aluminium auch ternäre Mischoxide gibt.

$\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ wurde 1952 von LAUBENGAYER & MC CUNE {106} hydrothermal bei 710 bis 730 K dargestellt. Die Proben waren jedoch nie rein, sondern stets durch CrOOH verunreinigt.

PARIS, ROUSSET & GERMI {107} untersuchten das System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ durch thermischen Abbau der Oxidhydrate und fanden, daß im gesamten System die resultierenden Phasen $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ kubisch sind, wenn die Proben unterhalb 1270 K präpariert werden.

$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ist auf Grund der Mangan(III)-ionen tetragonal verzerrt (JAHN-TELLER-Effekt) und kristallisiert im Hausmannit-

Typ {108}.

Am häufigsten untersucht ist das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Bereits 1935 fand KORDES {109}, der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus Li_3PO_4 -Schmelzen erhielt, daß die kubische Elementarzelle zur korrekten Interpretation der Röntgenaufnahmen verdoppelt werden muß. KORDES führte diese Symmetrierniedrigung auf gitterstabilisierende Lithium- oder Protonengehalte zurück. DAVID & WELCH {110} fanden bei ihren Untersuchungen, daß $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nur in Gegenwart von Wasser synthetisiert werden kann; im gleichen Sinne erfolgt beim vollständigen Entwässern der Substanz der Zusammenbruch des Spinell-Gitters und der Übergang in eine Korund-Struktur. Die Autoren vermuten demgemäß, daß die Zusammensetzung des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zwischen den Grenzformeln $\text{Fe}_8^{3+}[\text{Fe}_{13}^{3+}\text{O}_{2\frac{2}{3}}]_{32}$ (1) und $\text{Fe}_8^{3+}[\text{Fe}_{12}^{3+}\text{H}_4]_{32}$ (2) liegt.

Auf Grund des Wassergehalts tritt beim $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eine Symmetrierniedrigung ein, die SINHA & SINHA {111} in der kubischen Raumgruppe $\bar{P}4_3m - T_d^1$ und der Formel $\text{Fe}_8^{3+}[\text{Fe}_{12}^{3+}\text{O}_4]\text{Fe}^{3+}(\text{OH})^{-0.2}_{31}$ beschreiben.

Es wurde für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit der Zusammensetzung LiFe_5O_8 auch die Raumgruppe $P4_33$ und $P4_13$ diskutiert {112}.

Wasserfreie Vertreter des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ haben VEDA & HASEGAWA {113} (RG = $P2_13 - T^4$) und SCHRADER & BÜTTNER {114} erhalten. Letztere geben die Formel mit $\text{Fe}_{24}^{3+}[\text{Fe}_{40}^{3+}\text{O}_8]_{96}$ an und finden gemäß OOSTERHOUT & ROOIJMANS {115} eine tetragonale Zelle, bei der $c = 3 \cdot a$ ist. Sie betonen, daß kubische Strukturen nur in Anwesenheit von Fremdionen (Wasser, Lithium) möglich sind.

JAGODSZINSKI [116] fand, daß im "klassischen" Spinell-System $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{2+\frac{2}{3}x}\text{O}_{4-\frac{1}{3}x}$ selbst bei Proben, die nach dem VERNEUIL-Verfahren oberhalb 2000 K dargestellt wurden, O-H-Schwingungen in IR-Spektren zu beobachten sind, deren Intensität von dem Gehalt an Leerstellen abhängt.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen kubischen Verbindungen der ungefähren Zusammensetzung $(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ lassen sich nun einige Vergleiche ziehen:

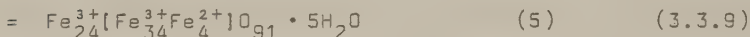
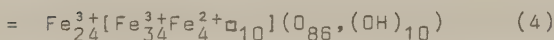
Die Verbindungen sind entweder bei der Zersetzung von Chrommanganoxidhydraten oder bei der Säurebehandlung entstanden. Offensichtlich können aber unterschiedliche Spezies erhalten werden.

Eine Verbindungsklasse besitzt eine Elementarzelle mit einer sehr kurzen Gitterkonstante, die zwischen 834 pm (VK2, VK3) und 839 pm (Serie 2) liegt. Deren Vertreter entstehen ausschließlich bei der Säurebehandlung von "aktivem" Spinell. Auf die Natur dieser Verbindungen wird in dem nächsten Kapitel näher eingegangen.

Die Vertreter der zweiten Verbindungsklasse entstehen bei der thermischen Zersetzung von Chrommanganoxidhydrat und als Koprodukt bei der Säurebehandlung von "inaktivem" tetragonalen Spinell. In Analogie zu den übrigen $\gamma\text{-Me}_2\text{O}_3$ -Vertretern sind auch hier bei der Verbindungsbildung OH^- -Ionen oder Protonen zugegen, die im Falle der thermischen Zersetzung bereits in der Ausgangsverbindung enthalten sind und im Falle der Säurebehandlung durch den hohen Protonendruck* geliefert werden.

*) bei sehr hohen Säurekonzentrationen nimmt die Aktivität des

Die Anwesenheit der Protonen (oder Hydroxyl-Ionen) erklärt die Diskrepanz, die bei der Analyse des Bodenkörpers der Natriumchloridschmelze (Abschnitt 3.2.5, VSSb) beobachtet wurde. Betrachtet man noch einmal die Untersuchungen von DAVID & WELCH an den wasserhaltigen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Verbindungen und die daraus abgeleiteten Grenzformeln, so findet man eine Diskrepanz des Eisengehaltes der beiden Formeln {(1): $21\frac{1}{3}$ Fe; (2): 20 Fe}. Es soll nun der Fall diskutiert werden, daß sich der wahre Eisengehalt in der Mitte befindet: $20\frac{2}{3}$ Fe. Dann kann diese Zusammensetzung durch drei Formeln ausgedrückt werden (nur teilerfremde Indizes):



Das "Wasser" in der Formel (5) kann analytisch nicht erfaßt werden. Bei $\text{Cr}_{1,26}\text{Mn}_{1,74}\text{O}_4$ (VSSb) wurde ein nicht analysierter Rest von 4% gefunden. Nimmt man an, daß dieser nur aus Wasser besteht, vernachlässigt den Protonengehalt und addiert dieses auf den analysierten Sauerstoffgehalt der Probe, so ergibt sich bei Normierung auf O_3 für VSSb die Formel $\text{Cr}_{0,83}\text{Mn}_{1,14}\text{O}_3$ ($\Sigma\text{ME} = 1,97 \hat{=} \gamma\text{-ME}_2\text{O}_3$).

Wassers ab, was nach

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^{+}}}{a_{\text{H}^{+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = K \quad (3.3.8)$$

zu einer Erhöhung der Protonenaktivität führt {104}.

Die so entstandenen Verbindungen besitzen Gitterkonstanten von ~ 846 pm, die auf Grund des Mangangehalts in der Nähe des geometrischen Mittels der Gitterkonstanten des tetragonalen Spinells von 848,5 pm (BUHL {40}) liegen.

Wie die Tabelle 3.3.35 zeigt, ähneln auch die Gitterkonstanten, die für die übrigen γ - ME_2O_3 -Vertreter beobachtet werden, den Zellmaßen der niederwertigen Oxide (ME_3O_4), in deren Strukturtyp sie kristallisieren.

Wegen dieser Übereinstimmungen können die in Tabelle 3.3.36 aufgeführten Verbindungen dieser Arbeit als Vertreter eines neu gefundenen γ -(Cr,Mn) $_2\text{O}_3$ -Typs angesehen werden.

Tabelle 3.3.35: Vergleich der Gitterkonstanten von γ - ME_2O_3 mit den entsprechenden isostrukturellen ME_3O_4 (ME = Fe, Mn, Cr).

ME = Fe

γ - Fe_2O_3	$a = 833,9$ pm	SCHRADER & BÜTTNER {114}
Fe_3O_4	$a = 839,2$ pm	WYCKOFF & CRITTENDEN {117}

ME = Mn

γ - Mn_2O_3	$a = 578, c = 933$ pm	BRICKER {33}
Mn_3O_4	$a = 576, c = 944$ pm	AMINOFF {83}

ME = Cr

γ - Cr_2O_3	$a = 836$ pm	LAUBENGAYER & MC CUNE {106}
Cr_3O_4	$a_{\text{geom.}}^{\dagger} = 829$ pm	HILTY, FORGENG & FOLKMAN {118}

$\dagger$) durch die Cr^{2+} -Ionen (d^4 -System) ist Cr_3O_4 tetragonal verzerrt; die echten Gitterkonstanten sind $a = 872, c = 750$ pm.

Tabelle 3.3.36: Aufstellung der Vertreter des neu gefundenen γ -(Cr,Mn) $_2$ O $_3$ -Typs.

Bezeichnung	Abschnitt	Bruttozusammen- setzung†	Gitterkonstante a [pm]	Darstellung
VG2 (STA)	3.1.4.1	Cr $_{0,74}$ Mn $_{1,13}$ O $_3$	847 + Partreidigkeit	Thermolyse von Chrommangan- oxidhydrat
VG3 (1070 K)	3.1.4.2	Cr $_{0,75}$ Mn $_{1,23}$ O $_3$	846,6 + Partreidigkeit	
VG6 (STA I)	3.1.5.2	Cr $_{0,77}$ Mn $_{1,26}$ O $_3$	846	
VG5a (STA)	3.1.5.1	Cr $_{0,92}$ Mn $_{0,85}$ O $_3$	845,2	Thermolyse von natriumhaltigen Chrommangan- oxidhydrat
VG5c (STA II)	3.1.5.1	Cr $_{1,04}$ Mn $_{1,09}$ O $_3$	845,3	
VS5b	3.2.5	Cr $_{0,83}$ Mn $_{1,14}$ O $_3$	847,0	Natriumchlorid- schmelze
Serie 4a	3.3.6.4	Cr $_{0,9}$ Mn $_{1,0}$ O $_3$	844 / 845 + 837	Säurebehandlung von tetragonalem Spinell nach BUHL {40}
PRIEBE & SABROWSKY {9}		Cr $_{0,73}$ Mn $_{1,16}$ O $_3$	847,9	Thermolyse von Chrommangan- oxidhydrat
†) aus der Chrom- und Manganbestimmung; Sauerstoffgehalt aus dem Rest zu 100%.				

3.4 Strukturuntersuchungen an $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3)

Die Experimente an Salzschmelzen (vgl. Kapitel 3.2), die Arbeiten von MÜHRE {119} zum chemischen Transport von Chrommanganoxiden und die geringe thermische Beständigkeit der Produkte, die bei der Säurebehandlung entstehen (vgl. die Abschnitte 3.3.4 und 3.3.6), hatten gezeigt, daß es nicht möglich ist, Einkristalle von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ auf "klassischem" Wege zu erhalten. Die Strukturuntersuchungen mußten daher an Pulvern vorgenommen werden.

Die GUINIER-Aufnahme der Probe VK3 zeigt, daß diese Verbindung in einem kubischen Spinell-Typ kristallisiert. Diese Struktur ist zuerst von BRAGG {120} und NISHIKAWA {121} publiziert worden. Ihr Gitteraufbau ist bestimmt durch eine kubisch dichteste Packung von Sauerstoffionen. In einem normalen 2-3-Spinell $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ ($Z=8$) belegen darin die A-Teilchen ein Achtel der Tetraederlücken und die beiden B-Teilchen die Hälfte der Oktaederlücken. Die speziellen Punktlagen, auf denen sich die Kationen befinden, besitzen keine frei wählbaren Parameter.

Bekannterweise tauschen bei einem inversen Spinell A-Teilchen mit B-Teilchen die Plätze, so daß es zu der Aufstellung $\text{A}[\text{AB}]\text{O}_4$ kommt. Darüberhinaus kennt man eine Reihe von Verbindungen, bei denen keine ganzzahlige Verteilung von A und B auf den Gitterplätzen vorliegt, sondern der Spinell durch die Formel $\text{A}_{1-\lambda}\text{B}_\lambda[\text{A}_\lambda\text{B}_{2-\lambda}]\text{O}_4$ beschrieben werden muß. Man bezeichnet λ als Inversionsgrad.

Es werden ferner auch Überstrukturen beim Spinell-Typ gefunden, auf die im Verlauf dieses Kapitels noch ausführlicher ein-

gegangen wird. Deren Vorliegen kann unter Umständen bereits aus den Röntgendaten ersehen werden, wenn Reflexe auftreten, die mit der für eine reguläre Spinell-Struktur geforderten Indizierung oder mit den Auslöschungsbedingungen nicht übereinstimmen. Die Raumgruppe, in der der klassische Spinell ($Z=8$) beschrieben wird, ist $Fd\bar{3}m - O_h^7$ (Nr. 227) {122,123}. Die Auslöschungsbedingungen sind: (hkl) : alle Indizes gerade oder ungerade, $(hk0)$: $h+k = 4n$. Oftmals sind aber die symmetrieverbotenen Reflexe zu schwach, als daß sie auf einer Röntgenaufnahme sichtbar wären. In solchen Fällen kann vielfach aus dem IR-Spektrum der Substanz auf eine Überstruktur geschlossen werden.

Die Anionenpackung im Spinell ist meist nicht ideal angeordnet, sondern es kommt durch energetische Effekte zu einer Verschiebung der Anionen um einen Betrag δ ($u = \frac{3}{8} - \delta$). Hierbei bleibt die Tetraedersymmetrie erhalten, während die Oktaedersymmetrie erniedrigt wird. Bei einem positiven δ vergrößert sich die Tetraeder- auf Kosten der Oktaederlücke {124}. Zur Strukturauflärung eines Spinells ist es daher erforderlich, zunächst festzustellen, ob eine Überstruktur vorliegt. Ist dies nicht der Fall, so bleiben die Parameter λ und δ zu bestimmen.

In dem hier vorliegenden Fall ist die chemische Zusammensetzung der Verbindung aber nicht-stöchiometrisch, was bedeutet, daß das Gitter zusätzliche Leerstellen auf regulären Gitterplätzen aufweist, deren Verteilung auf die Tetraeder- und Oktaederplätze bestimmt werden muß. Außerdem ist die Ionenladung der verbliebenen Kationen zu ermitteln.

Um eine Vorstellung von den Ladungsverteilungen in dem Spinell $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) zu bekommen, wurden die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung untersucht. Hierbei interessierte besonders der paramagnetische Bereich, da der Vergleich des gemessenen magnetischen Moments (μ_{exp}) mit den berechneten Momenten für verschiedene Ladungsverteilungen (μ_{eff}) Hinweise auf wahrscheinliche Ionenverteilungen ergeben kann.

Die Reflexintensitäten wurden photometrisch vermessen und Modellrechnungen mit den Ladungsverteilungen, die die Suszeptibilitätsmessungen nahelegten, durchgeführt und verfeinert.

3.4.1 Messung der Reflexintensitäten

Die Intensitäten der Röntgenreflexe der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen ließen sich aus den Röntgenfilmen visuell nur schwer relativieren, da neben scharfen auch diffuse Reflexe auftraten. Um verlässliche Intensitäten für die Strukturuntersuchungen zu erhalten, wurde eine Filmaufnahme auf Einschichtmaterial angefertigt und mit dem Schnellphotometer (vgl. Abschnitt 2.5) photometriert. Pulverdiffraktometeraufnahmen dieser Probe ergaben auf Grund von Röntgenabsorption und -fluoreszenz, wie bereits in dem Abschnitt 2.5 erläutert, einen verfälschten Gang der Intensitäten, der auf Grund des Kameraaufbaus nicht zu vermeiden war. Zur Strukturrechnung wurden daher nicht die Pulverdiffraktometer- sondern die photometrierten Intensitätswerte herangezogen. Diese sind - auf $I_{\text{max}} = 1000$ normiert - in Tabelle 3.4.1 den geschätzten Werten - auf $I_{\text{max}} = 10$ normiert - gegenübergestellt.

Tabelle 3.4.1: Gegenüberstellung der geschätzten und photometrierten Reflexintensitäten einer Einschicht-GUINIER-Aufnahme von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3).

h	k	l	$I_{\text{geschätzt}}$	$I_{\text{photometriert}}$
1	1	1	4	411
2	2	0	3	320
3	1	1	10	1000
2	2	2	2	212
4	0	0	7	581
3	3	1	<1	-
4	2	2	1	109
511	/	333	8	643
4	4	0	9	872
5	3	1	1	-
6	2	0	<1	-
5	3	3	3	243
6	2	2	3	235
4	4	4	2	-

3.4.2 Messung des magnetischen Verhaltens von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) ist die in Abschnitt 2.6.1 beschriebene Suszeptibilitätsmeßeinrichtung verwendet worden. Für die Messungen wurden 94,81 mg von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ in ein Quarzmarkröhrchen eingewogen, welches anschließend oberhalb der Probe abgebrochen wurde. Die Substanz ist sowohl im Tieftemperaturbereich von 87 bis 335 K als auch im Hochtemperaturbereich von 295 bis 700 K vermessen worden, so daß sich die Meßbereiche teilweise überlappen. Die Aufheizrate des Temperaturprogramms betrug $5^\circ/\text{min}$.

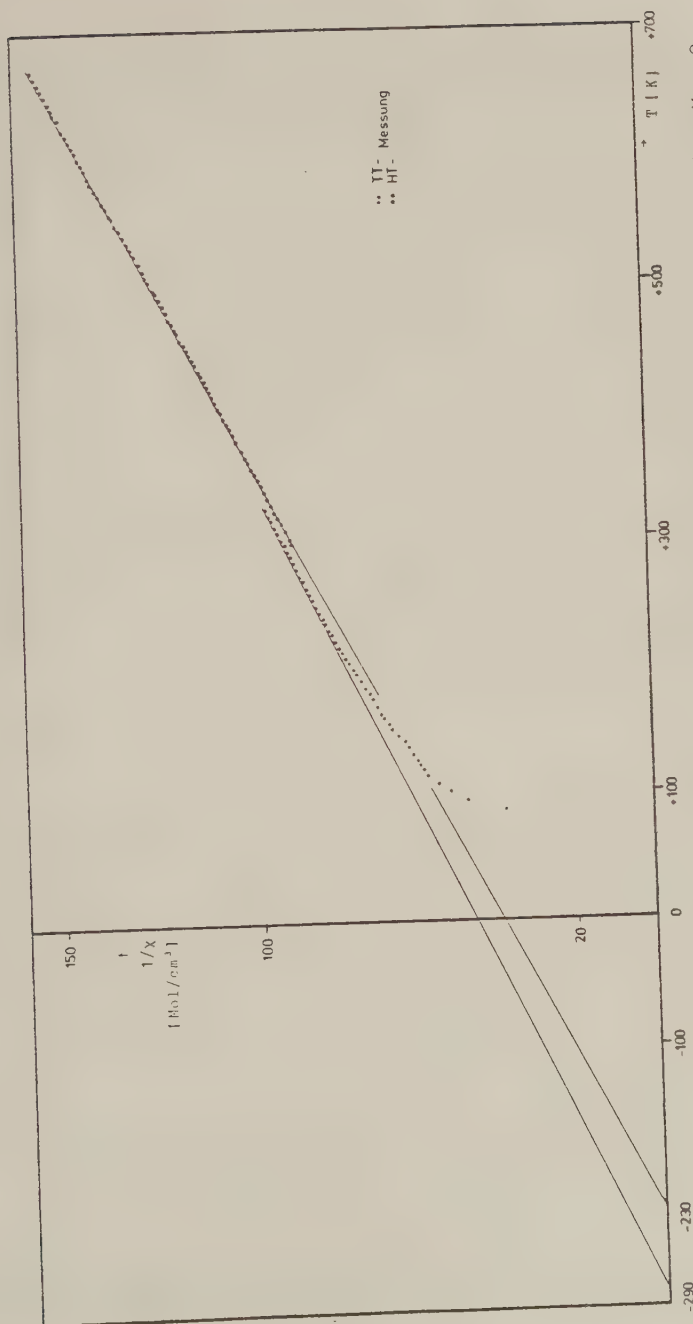


Abbildung 3.4.1: Auftragung der $1/\chi$ -Werte gegen T einer Suszeptibilitätsmessung an $\text{Cr}_{15}\text{Mn}_{43}\text{O}_4$ (VK3).

Zur Auswertung der Meßwerte wurde die aus der Summenformel berechnete Molmasse von 202,35 g/Mol benutzt. Die Abbildung 3.4.1 zeigt eine Auftragung der $1/\chi_{\text{mol}}$ -Werte gegen die Temperatur (T). Aus ihr läßt sich das Vorliegen von Ferrimagnetismus unterhalb der CURIE-Temperatur bei ~ 70 K ersehen. Oberhalb 206 K ist die Substanz rein paramagnetisch (linearer Bereich). Im Bereich der Tieftemperaturmessung ergeben die 19 Wertepaare zwischen 229 und 315 K eine Gerade mit der Korrelation 0,9997. Diese Gerade schneidet die T-Achse (WEISS'sche Konstante Θ) bei -290 K, so daß sich ein μ_{exp} von $7,10 \pm 0,01 \mu_B$ errechnet*. Die Werte für den Hochtemperaturbereich ergeben über alle 80 Wertepaare, gemittelt eine Gerade mit der Korrelation 0,9999, mit deren Hilfe ein Θ von -230 K und ein μ_{exp} von $6,81 \pm 0,01 \mu_B$ errechnet werden kann.

In Tabelle 3.4.2 sind die nach Gleichung 2.6 (S. 17) errechneten magnetischen Momente für verschiedene Ionenverteilungen wiedergegeben. Hierbei ist für Chrom jeweils nur eine einzige Wertigkeitsstufe angenommen worden, während die restlichen Ladungen zur Elektroneutralität durch Mangan in zwei verschiedenen Wertigkeitsstufen abgesättigt werden. Bei der Wahl von Cr^{4+} als beteiligtem Partner bleibt für die 1,43 Manganionen nur noch eine mittlere Wertigkeit von +2,38, so daß hier die Werte für die Ionenpaarungen $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ und $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ wiedergegeben sind.

*) die detaillierte Theorie zu dieser Auswertung findet man in Abschnitt 2.6.2.

Tabelle 3.4.2: Berechnete magnetische Momente bei verschiedenen Ladungsverteilungen für $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) (spin-only-Fall).

Bez.	Ionenverteilung	magnetisches Moment [μ_B]
α	$\text{Cr}_{1,15}^{3+}\text{Mn}_{1,17}^{3+}\text{Mn}_{0,26}^{4+}\text{O}_4$	7,02
β	$\text{Cr}_{1,15}^{3+}\text{Mn}_{1,30}^{3+}\text{Mn}_{0,13}^{5+}\text{O}_4$	7,05
γ	$\text{Cr}_{1,15}^{3+}\text{Mn}_{0,585}^{2+}\text{Mn}_{0,845}^{4+}\text{O}_4$	7,10
δ	$\text{Cr}_{1,15}^{3+}\text{Mn}_{0,867}^{2+}\text{Mn}_{0,563}^{5+}\text{O}_4$	7,22
ϵ	$\text{Cr}_{1,15}^{4+}\text{Mn}_{0,98}^{2+}\text{Mn}_{0,54}^{3+}\text{O}_4$	7,30
ζ	$\text{Cr}_{1,15}^{4+}\text{Mn}_{1,16}^{2+}\text{Mn}_{0,27}^{4+}\text{O}_4$	7,34

Die magnetisch interessierenden Chrom- und Manganionen haben beide ein 3d-Spin-System. Ionen der ersten Hälfte dieser Übergangsmetallreihe zeigen kaum Neigung zu Spin-Bahn-Kopplung, so daß erfahrungsgemäß

$$\mu = \sqrt{4 \cdot S(S+1)} \quad (3.4.1)$$

ist (spin-only-Fall) [17]. Unter der Annahme, daß der spin-only-Fall auch für $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ gilt, decken sich die gemessenen magnetischen Momente (7,10 bzw. 6,81 μ_B eher mit den ersten drei in Tabelle 3.4.2 vorgestellten Ionenverteilungen (α , β , γ), die daher auch den Strukturrechnungen zu Grunde gelegt werden.

3.4.3 Aufnahme und Auswertung von Infrarotspektren

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, können bei Spinellen auch Überstruktureffekte auftreten. Dies ist dann zu erwarten, wenn eine Vielzahl von Kationensorten vor-

handen ist und diese nicht dem Verhältnis 1 : 2 gehorchen.

Reguläre kubische Spinelle weisen vier Fundamentalschwingungen auf, die IR-aktiv sind. Die Tabelle 3.4.3 enthält eine Aufstellung der Banden, die bei regulären Chromiten beobachtet wurden.

VERWEY {129} stellte durch Leitfähigkeitsuntersuchungen fest, daß in der Phase $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ bei der Zusammensetzung 1 : 1,025 unterhalb 120 K eine geordnete Struktur vorliegt. BRAUN {112} fand für LiFe_5O_8 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) eine 1 : 3-Ordnung der

Tabelle 3.4.3: Aufstellung der bei regulären Chrom- und Mangan-Spinellen beobachteten IR-aktiven Schwingungen in cm^{-1} .

Substanz	A	B	C	D	Literatur
MgCr_2O_4	646	500	427	251	{125}
	649	535,508	429	-	{126}
ZnCr_2O_4	624	516	317	-	{127}
	625	532	-	-	{128}
	635	537	375	188	{125}
CdCr_2O_4	609	450	364	-	{127}
	624	510	369	153	{125}
CoCr_2O_4	627	526	-	-	{128}
	609	521	378	-	{127}
NiCr_2O_4	617	500	-	-	{128}
FeCr_2O_4	617	523	-	-	{128}
CuCr_2O_4	602	521	-	-	{128}
$\text{MnFe}_2\text{O}_4^*$	550	392	-	-	{128}
MnAl_2O_4	649	529	485,465	-	{126}

*) inverser Spinell ($\lambda = 1$), alle anderen sind Normal-Spinelle.

Kationen auf den Oktaederplätzen und beschrieb diese Struktur mit Hilfe der Raumgruppen $P4_332 - O^6$ oder $P4_132 - O^7$ (Nr. 212 bzw. 213 der INTERNATIONAL TABLES {122}).

Ist die Verteilung der Kationen auf den Gitterplätzen ferngeordnet, tritt eine Symmetrieebnenminderung ein und die Anzahl der IR-aktiven Schwingungen (N) erhöht sich. PREUDHOMME {131} hat die zu erwartenden Überstrukturen den Raumgruppen, in denen diese Spezies beschrieben werden können, und der Anzahl der maximal im Infraroten zu erwartenden Banden gegenübergestellt (Tabelle 3.4.4).

Unter Umständen sind diese Überstrukturen nicht ausgeprägt, zum Beispiel dann, wenn die Darstellungstemperaturen zu niedrig

Tabelle 3.4.4: Gegenüberstellung der Spinell-Überstrukturen, der zu erwartenden Raumgruppen und der Anzahl der maximal möglichen IR-Banden nach PREUDHOMME {131}.

Art der Überstruktur	Raumgruppe	Anzahl der IR-Banden
kubischer Spinell	$Fd3m - O_h^7*$	4 ($4T_{1u}$)
tetraedrischer Spinell	$I4_1/amd - D_{4h}^{19}**$	10 ($4T_{2u} + 6E_u$)
1 : 1 - Ordnung auf den Tetraederplätzen	$F\bar{4}3m - T_d^{22}*$	7 ($7T_2$)
1 : 1 - Ordnung auf den Oktaederplätzen	(a) $P4_122 - D_4^{32}**$ (b) $Imma - D_{2h}^{23}***$	31 ($11A_2 + 20E$) 20 ($8B_{1u} + 6B_{2u} + 6B_{3u}$)
1 : 3 - Ordnung auf den Oktaederplätzen	$P4_132 - O^7*$	21 ($21T_1$)

* kubische Raumgruppe; ** tetragonale Raumgruppe; *** orthorhombische Raumgruppe, diese RG läßt zusätzlich eine 1 : 1 - Ordnung auf den Tetraederplätzen zu {130}.

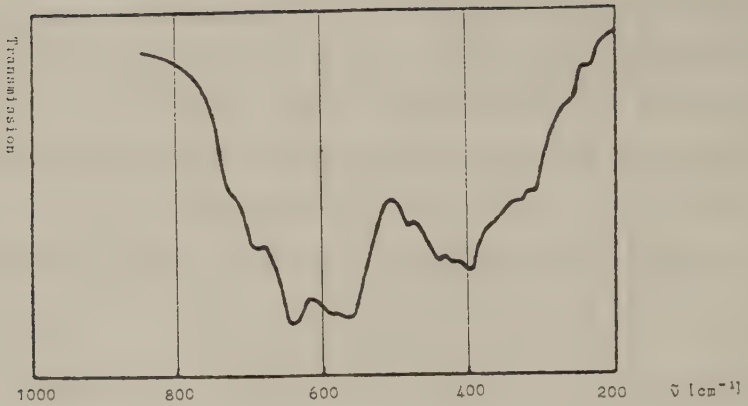


Abbildung 3.4.2: IR-Spektrum von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ {131}.

waren. Dann spricht man von ungeordneten (desordonnée) Strukturen und die Spektren zeigen stark verbreiterte Banden. Die Abbildung 3.4.2 gibt dieses Phänomen anhand einer Untersuchung von PREUDHOMME an $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wieder {131}.

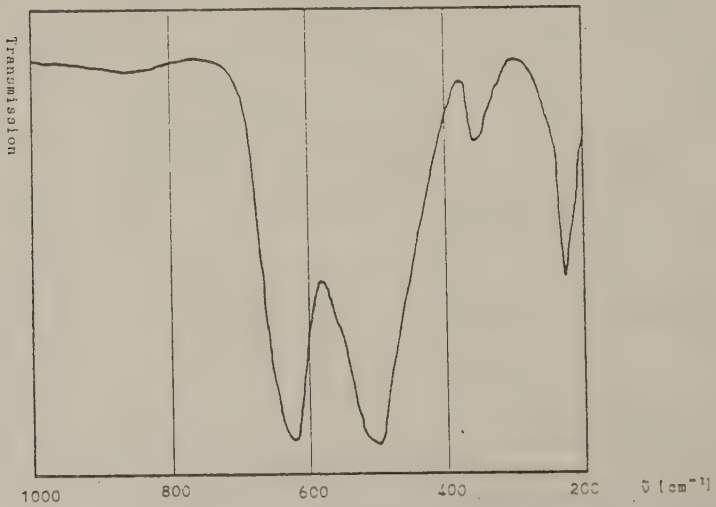


Abbildung 3.4.3: IR-Spektrum von $\text{Cr}_{7.15}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_4$ (VK3).

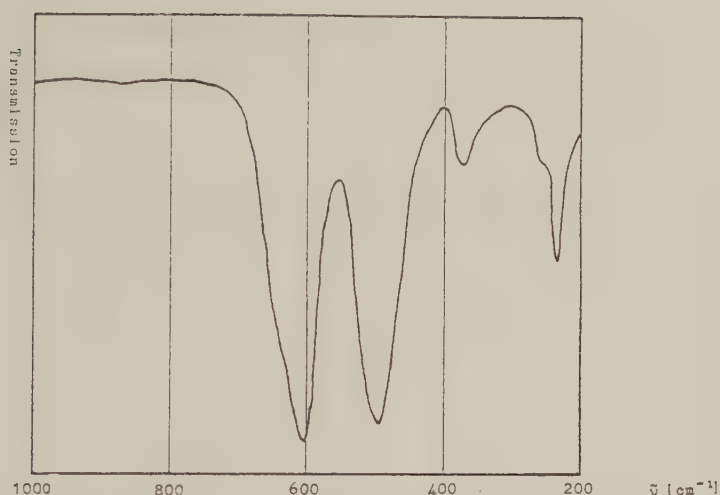


Abbildung 3.4.4: IR-Spektrum von $\text{Cr}_{1.20}\text{Mn}_{1.53}\text{O}_4$ (VK4).

Die nachfolgend gezeigten Infrarotspektren wurden mittels eines Gitterspektrometers 225 der Firma PERKIN-ELMAR an KBr-Preßlingen vermessen. Die Abbildungen geben die Spektren von

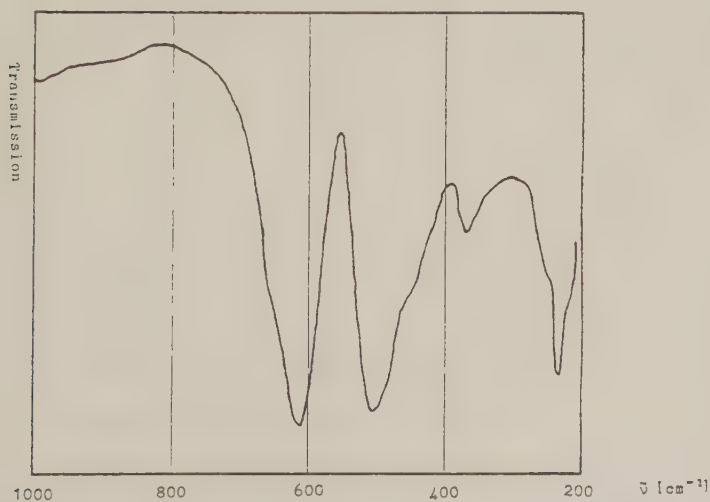


Abbildung 3.4.5: IR-Spektrum eines Normal-Spinells $\text{Cr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4.2}$ {VK1 - A(H_2O)}.

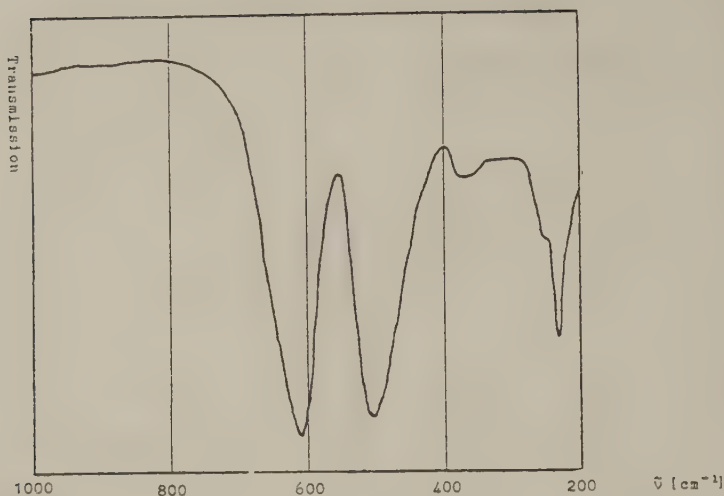


Abbildung 3.4.6: IR-Spektrum eines tetragonalen Spinells $\text{Cr}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4.1}$ {VK1-B(H_2O)}.

$\text{Cr}_{1.15}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_4$ (VK3, Abbildung 3.4.3), dessen thermischem Abbauprodukt $\text{Cr}_{1.19}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ (VK4, Abbildung 3.4.4), einem normal-Spinell $\text{Cr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4.2}$ {VK1-A(H_2O), Abbildung 3.4.5} und einem tetragonalen Spinell $\text{Cr}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4.1}$ {VK1-B(H_2O), Abbildung 3.4.6} wieder. Das IR-Spektrum von $\text{Cr}_{1.15}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_4$ (VK3) zeigt vier Banden bei 625, 500, 360 und 227 cm^{-1} . Die entsprechenden Banden des durch Tempern bei 770 K erhaltenen Abbauproduktes liegen bei vergleichbaren Wellenzahlen (605, 495, 370 und 227 cm^{-1}). Die ersten beiden Banden sind aber bei dieser Substanz besser aufgelöst als bei dem Ausgangsprodukt VK3.

Auch die Ergebnisse der IR-Untersuchungen geben keinen Anlaß, bei $\text{Cr}_{1.15}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_4$ (VK3) auf eine Überstruktur zu schließen.

Gen. Die Verbindung ist hinsichtlich ihres Schwingungsverhaltens in die Reihe der bekannten Chromite (Tabelle 3.4.3, S. 206) einzuordnen.

3.4.4 Modellrechnungen zur Bestimmung der Struktur von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$

Wie auch die IR-Untersuchungen gezeigt haben, können die Strukturuntersuchungen in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m} - \text{O}_h^7$ durchgeführt werden. Die Messungen des magnetischen Verhaltens legen eine Ladungsverteilung gemäß den ersten drei Aufstellungen aus Tabelle 3.4.2 nahe (Modelle α bis γ). In den zur Auswahl stehenden Modellen liegt Chrom ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 vor. Da dieses Ion eine starke Präferenz für oktaedrische Umgebung hat {24}, bleibt die Verteilung der Manganionen - und damit auch der Leerstelle - zu untersuchen.

Aussagen über die Strukturparameter von Spinellen sind dadurch gekennzeichnet, daß zwei Parameter gleichzeitig den Betrag der beobachteten Reflexintensitäten beeinflussen: die Verteilung der Kationen (λ) und die Größe des Sauerstoffparameters (δ).

Um rasch zu verlässlichen Werten zu gelangen wurden im wesentlichen drei Bestimmungsmethoden für λ und δ ausgearbeitet. Die älteste Arbeit stammt von BERTAUT {132}. Er ordnete die beobachteten Reflexe in Gruppen, deren Intensität in unterschiedlicher Weise von dem Inversionsgrad λ (Verteilung der Kationen auf die Oktaeder- und Tetraederplätze) und dem Sauerstoffparameter δ abhängig sind. Zu einer Aussage über die Verteilung der Kationen gelangt man nun, indem man Reflexe aus-

sucht, die gleichsinnig auf die Größe des Sauerstoffparameters ansprechen aber unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Kationenverteilung zeigen und umgekehrt.

BALTZER & MITARBEITER {133} verwendeten den R-Wert* als Gütekriterium, den man gemäß der Gleichung (3.4.2)

$$R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (3.4.2)$$

berechnet.

FURUHASHI, INAGAKI & NARA {134} benutzten ein ähnliches Verfahren wie BERTAUT. Sie trugen für eine große Anzahl Reflexe den natürlichen Logarithmus des Verhältnisses I_o/I_c gegen $(\sin \theta/\lambda)^2$ auf. Gemäß Gleichung (3.4.3)

$$\ln(I_o/I_c) = \ln k - 2B_{\text{eff}} \cdot (\sin \theta/\lambda)^2 \quad (3.4.3)$$

k = Skalierungsfaktor

B = Temperaturfaktor

erhält man für einen korrekten Strukturvorschlag eine Gerade aus deren Steigung der DEBYE-WALLER-Temperaturfaktor {135} und aus deren Achsenabschnitt der Skalierungsfaktor entnommen werden kann.

GASTALDI & LAPICCIRELLA {136} kamen für den Spinell MgIn_2S_4 anhand aller drei Methoden zu den gleichen Ergebnissen ($\lambda = 0,16, \frac{3}{8} + \delta \approx u \approx 0,383$). Da für die Methode von FURUHASHI, INAGAKI & NARA eine sehr große Anzahl beobachteter Reflexe

*) reliability factor, analog dem bei Strukturrechnungen bekannten Zuverlässigkeitswert.

nötig ist. - daher haben die Autoren die Beugungsaufnahmen mit Mo-Strahlung angefertigt -, das Verfahren von BALTZER & MITARBEITER aber von Beginn an eine sehr große Anzahl von Rechnungen erfordert, wurde zunächst versucht, die Anordnung der Kationen im Gitter nach BERTAUT {132} zu bestimmen.

BERTAUT unterteilt die Netzebenen im Spinell in sechs Kategorien, deren Abhängigkeit von dem Sauerstoffparameter u (δ) und der Verteilung der Kationen (Inversionsgrad λ) in der Tabelle 3.4.5 zusammengefaßt sind.

Man kann nun die Intensitäten von Reflexen der Kategorie c oder e mit solchen der Kategorie a vergleichen. Für diese Reflexe sind die Intensitäten im gleichen Maße von dem Sauerstoffparameter abhängig. Dagegen ändern die Reflexe der Kategorie a im Gegensatz zu denen der Kategorie c oder e ihre Intensität nicht mit λ . Auch ein Vergleich von Reflexen der Ka-

Tabelle 3.4.5: Abhängigkeit der Netzebenenengruppen im Spinell von den Parametern u und λ (nach GASTALDI & LAPICCIRELLA {136}).

Kategorie	$h^2 + k^2 + l^2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)	Grad der Abhängigkeit von u	Verhalten bei der Zu- nahme von λ *
a	$32 n$	2^0	0
b	$16 n + 11$	1^0	-
c	$16 \cdot (2 n + 1)$	2^0	+
d	$32 n + 12$	2^0	+
e	$16 n + 8$	2^0	-
f	$16 n + 3$	1^0	-

*) 0: keine Änderung der Intensität; +: Intensität nimmt zu;
-: Intensität nimmt ab.

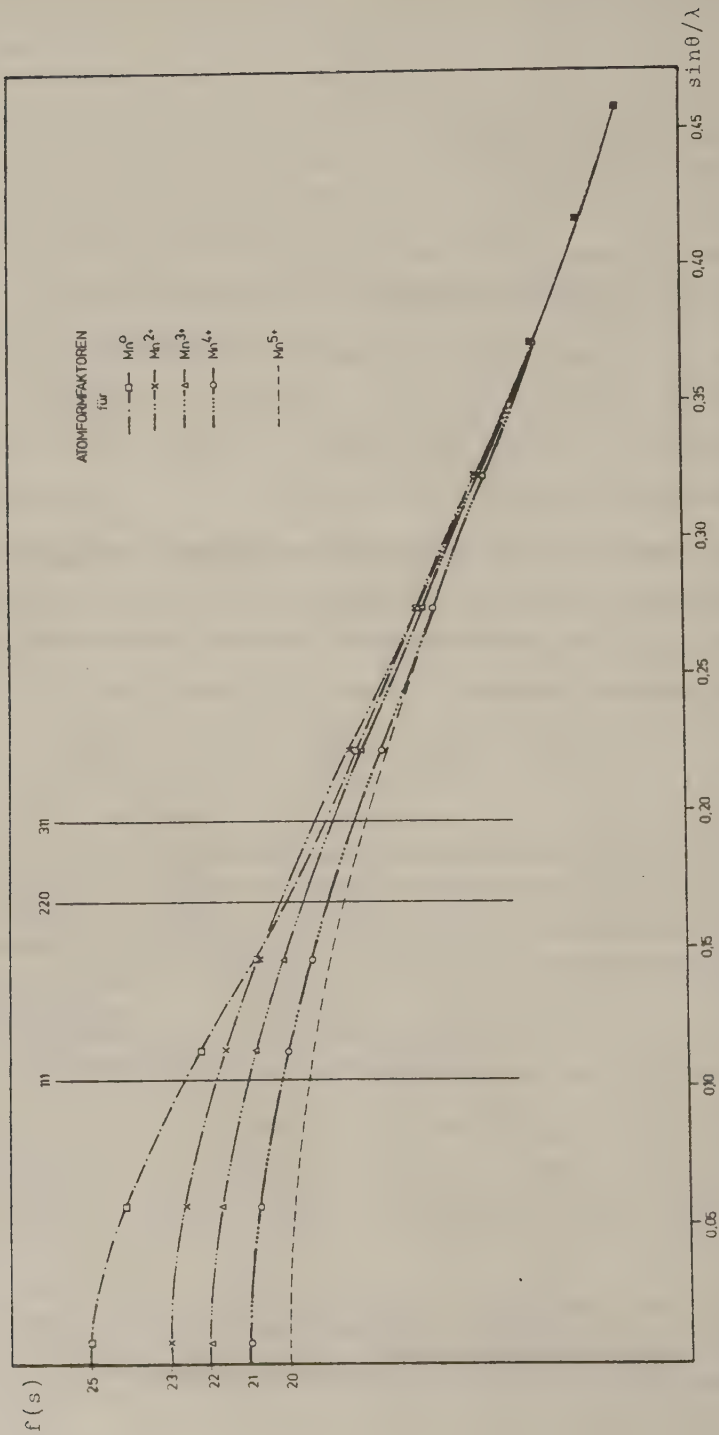
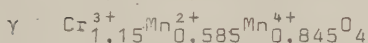
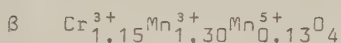
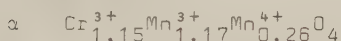


Abbildung 3.4.7: Atomformfaktoren für verschiedene Manganionen; die Kurven für Mn^{O} , Mn^{2+} , Mn^{3+} und Mn^{4+} wurden nach MOORE [137] berechnet, die Kurve für Mn^{5+} abgeschätzt.

tegorie c mit solchen der Kategorie e ist möglich, da diese gegenseitig auf eine Änderung von λ reagieren.

Zur weiteren Strukturbestimmung wurde daher aus der Kategorie a der Reflex (4 4 0) $\{\Sigma(h^2 + k^2 + l^2) = 32, n = 1\}$, aus der Kategorie c der Reflex (4 0 0) $\{\Sigma(h^2 + k^2 + l^2) = 16, n = 0\}$ und aus der Kategorie e der Reflex (4 2 2) $\{\Sigma(h^2 + k^2 + l^2) = 24, n = 1\}$ herangezogen.

Auf Grund der Suszeptibilitätsmessungen (vgl. Abschnitt 3.4.2) werden die drei Ionenverteilungen



untersucht. Die Rechnungen für das Modell β sind etwas ungenauer als die übrigen, da das Programm POWD, das für die Strukturrechnungen benutzt wurde, zur Ermittlung der Streukurven der beteiligten Atome und Ionen fünf Parameter (A, a, B, b und C) gemäß der Gleichung

$$f(s) = A \cdot \exp(-a \cdot s^2) + B \cdot \exp(-b \cdot s^2) + C \quad (3.4.4)$$

$$s = \sin \theta / \lambda$$

benötigt, die in einer Mitteilung von MOORE [137] für $\text{Cu}_{K\alpha}$ - und $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung dokumentiert sind. Dort werden keine Angaben für Mn^{5+} gemacht. Es wurden daher bei den nachfolgenden Rechnungen für das Mangan(V)-ion die gleichen Streukurven wie für das Mangan(IV)-ion benutzt. Der hierdurch bedingte Fehler ist auf Grund des geringen stöchiometrischen Anteils an Mangan(V) pro Formeleinheit und der großen Ähnlichkeit der Streukurven (Abbildung 3.4.7) nur sehr klein.

Bei den ersten Rechnungen zeigte sich, daß die Verteilung der Leerstellen auf die Oktaeder- und Tetraederplätze einen wesentlich stärkeren Einfluß auf die Intensitätsverhältnisse hat, als die Verteilung der Manganwertigkeiten. Dies ist auch leicht einsichtig. Da die Röntgenbeugung durch Wechselwirkung der Strahlung mit den Elektronen hervorgerufen wird [138], bewirkt eine drastische Verminderung der Anzahl der Elektronen

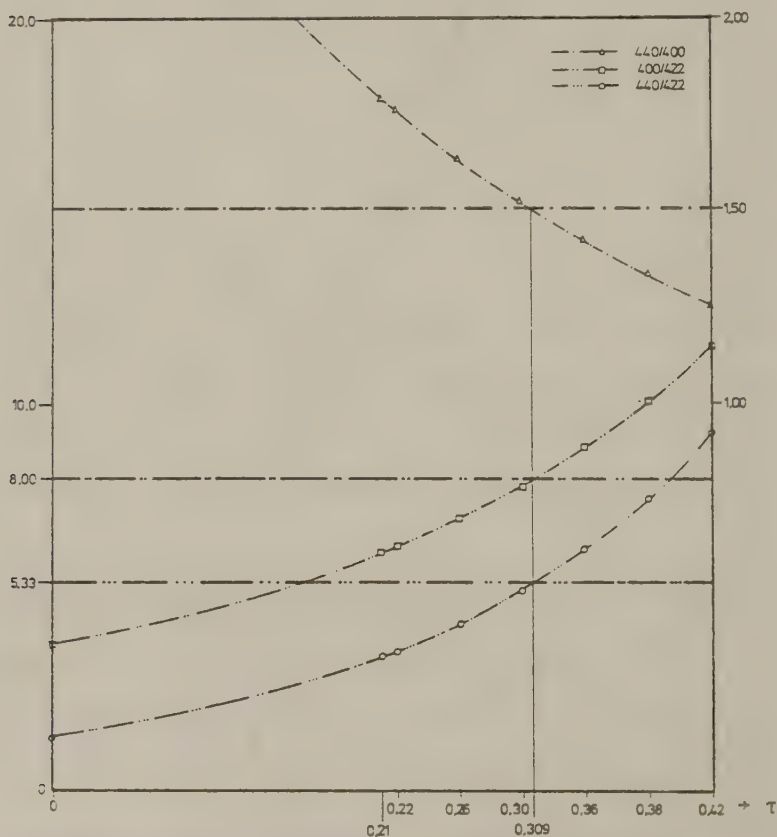


Abbildung 3.4.8: Auftragung verschiedener Reflexintensitätsverhältnisse gegen τ für die Ionenverteilung α ($\text{Cr}_{15}^{3+}\text{Mn}_{17}^{3+}\text{Mn}_{26}^{4+}\text{O}_4$).

durch "Einfügen" von Leerstellen einen größeren Effekt als beispielsweise ein Ladungswechsel von Mn^{3+} nach Mn^{4+} . Im weiteren wird zur einfacheren Darstellung der jeweiligen Verhältnisse ein Parameter τ eingeführt, der den Anteil der Leerstellen auf Tetraederplätzen (V_A^x) angibt.

Es zeigte sich darüberhinaus, daß die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von τ nicht linear ist und daß der korrek-

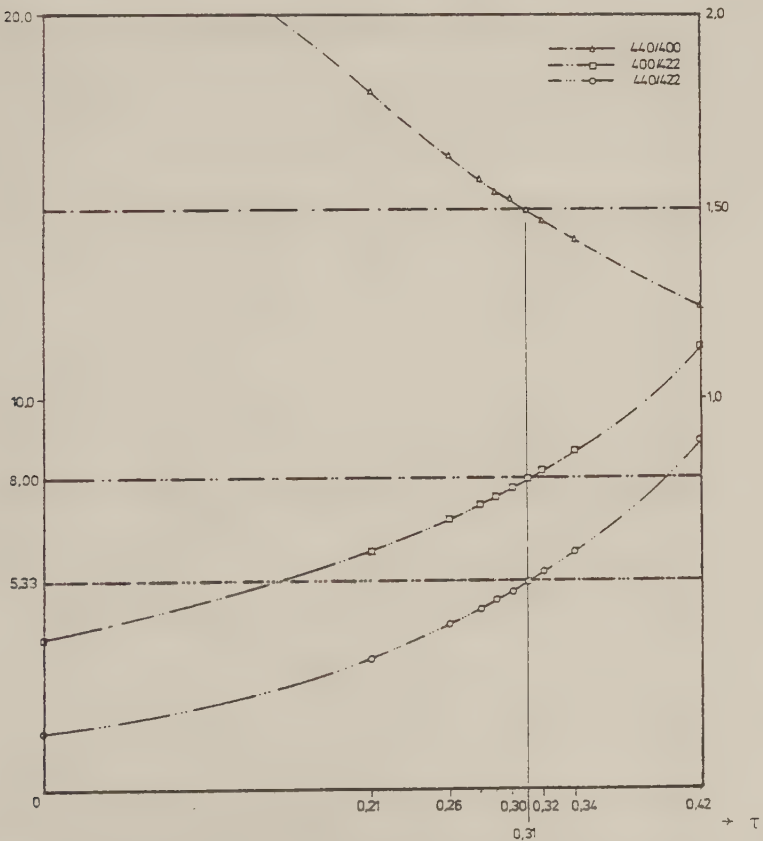


Abbildung 3.4.9: Auftragung verschiedener Reflexintensitätsverhältnisse gegen τ für die Ionenverteilung β ($\text{Cr}_{15}^{3+}\text{Mn}_{30}^{3+}\text{Mn}_{13}^{4+}\text{O}_4$).

te Wert für τ zwischen 0,21 und 0,42 liegt.

In den Abbildungen 3.4.8 bis 3.4.10 ist die Variation der Intensitätsverhältnisse der Reflexe (400), (422) und (440) gegen τ für die drei betrachteten Ionenverteilungen wiedergegeben. Die beobachteten Intensitätsverhältnisse wurden als stärkere Gerade in die Graphiken eingezeichnet. Bei allen drei Ionenverteilungen kann man ein τ finden, für das die beobach-

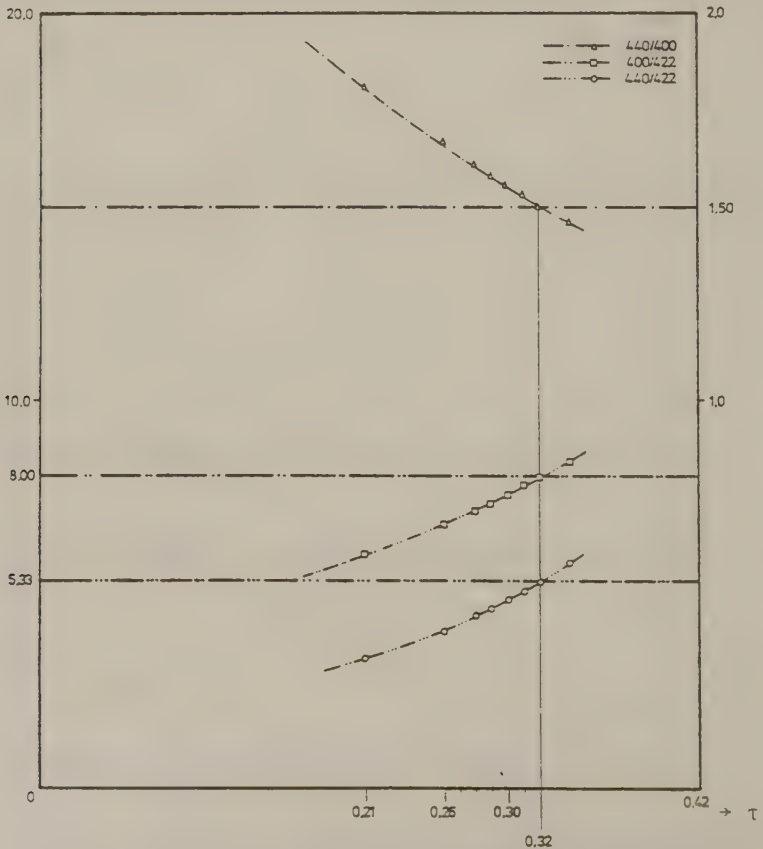
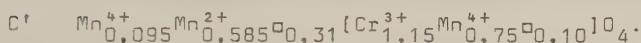
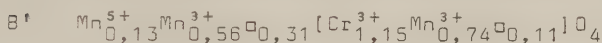


Abbildung 3.4.10: Auftragung verschiedener Reflexintensitätsverhältnisse gegen τ für die Ionenverteilung γ ($\text{Cr}_{1.15}^{3+}\text{Mn}_{0.585}^{2+}\text{Mn}_{0.04}^{4+}\text{O}_4$).

teten Intensitätsverhältnisse mit den berechneten übereinstimmen. Es ergeben sich für die weiteren Strukturuntersuchungen also folgende Kationenverteilungen, wobei die Verteilung der Manganwertigkeiten noch willkürlich ist:



Zur weiteren Verfeinerung der Struktur wurden Rechnungen für die drei Modelle A', B' und C' mit verschiedenen Sauerstoffparametern durchgeführt und die Güte dieser Anpassung in Anlehnung an BALTZER & MITARBEITER {133} durch einen R-Wert kontrolliert, der gemäß der Gleichung

$$R = \frac{\sum (I_O - I_C)^2}{\sum I_O^2} \cdot 100 \quad (3.4.5)$$

berechnet wurde.

Bei den Modellrechnungen fiel auf, daß die Reflexe (2 2 2) und (6 2 2) zu null berechnet wurden. Sie waren aber bei allen Röntgenaufnahmen, die in dem untersuchten System von den kubisch kristallisierenden Oxiden angefertigt wurden, vorhanden und sind nicht symmetrieverboten. NAKATAMI {139} benutzte das Verhältnis der Reflexe (2 2 2) und (2 2 0) zur Bestimmung der Position der Leerstelle bei den Sulfid-Spinellen $\text{Ga}_2\text{O}_3[\text{Cr}_2]\text{S}_4$ und $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{Cr}_3\text{Al}_3]\text{S}_4$.

Da auch bei anderen Strukturrechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit in dem Spinell-System durchgeführt wurden ("kationenarmer Spinell", $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$, MnCr_2O_4) diese Reflexe ebenfalls

zu null berechnet wurden - obwohl sie in den GUINIER-Aufnahmen beobachtet worden sind -, konnte es sich hierbei nicht um einen zufälligen Effekt handeln. Nachdem keine Erklärung für diese Diskrepanz gefunden werden konnte, wurden die Reflexe (2 2 2) und (6 2 2) zur Berechnung des R -wertes nicht herangezogen. Zum Ende des Kapitels wird speziell auf diese beiden Reflexe eingegangen (Abschnitt 3.4.6, S. 231).

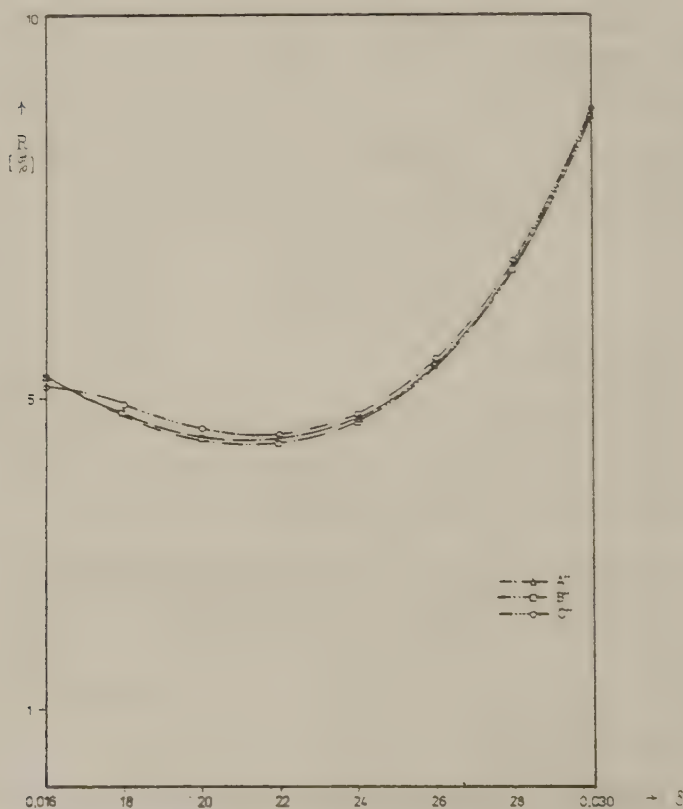


Abbildung 3.4.11: Auftragung der R -Werte gegen den Sauerstoffparameter s .

Die nach Gleichung (3.4.5) erhaltenen R-Werte wurden für die drei Modelle A', B' und C' (vgl. S. 219) gegen den Sauerstoffparameter δ aufgetragen. Es ergaben sich für alle Modelle Minima zwischen $\delta = 0,020$ und $0,022$. Daher wurden in diesem Bereich nochmals Rechnungen mit einem engeren Raster durchgeführt, die ein R-Wert-Minimum bei $\delta = 0,0216$ zeigten (Abbildung 3.4.11). Die Tabelle 3.4.6 gibt eine Gegenüberstellung der für

Tabelle 3.4.6: Gegenüberstellung der für $\delta = 0,0216$ berechneten Reflexintensitäten und der photometrierten Werte.

h k l	A'	B'	C'	Photometer
1 1 1	463	459	443	411
2 2 0	459	462	477	320
3 1 1	825	826	834	1000
2 2 2	0	0	0	212
4 0 0	670	668	674	581
3 3 1	2	2	2	(<1)*
4 2 2	118	119	117	109
511 / 333	452	453	453	643
4 4 0	1000	1000	1000	872
5 3 1	55	55	57	(1)*
6 2 0	35	36	33	(<1)*
5 3 3	124	124	121	243
6 2 2	0	0	0	235
R	4,47	4,45	4,53	÷
440/400	1,49	1,50	1,48	1,50
400/422	5,68	5,61	5,76	5,33
440/422	8,47	8,40	8,55	8,00
τ	0,309	0,31	0,32	÷

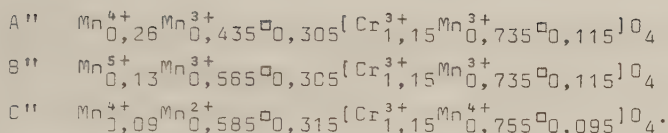
*) Die mit dem Stern versehenen beobachteten Intensitäten waren aus dem Photometerprotokoll nicht zu entnehmen und stammen aus den - auf 10 normierten - visuell geschätzten Intensitätswerten.

diesen Sauerstoffparameter berechneten und den beobachteten Werten wieder. Ihr kann aber auch entnommen werden, daß die ausgewählten Reflexpaarungen noch eine geringe Abhängigkeit von der Position des Sauerstoffs zeigen. Es wurde eine erneute Verfeinerung über die τ -Werte durchgeführt, deren Ergebnis in Tabelle 3.4.7 wiedergegeben ist. Die sich aus diesem Wert ergebenden Ionenverteilungen sind:

Tabelle 3.4.7: Gegenüberstellung der Ergebnisse einer bei $\delta = 0,0216$ durchgeführten Verfeinerung von τ und der photometrierten Reflexintensitäten.

h k l	A''	B''	C''	Photometer
1 1 1	457	452	463	411
2 2 0	463	468	483	320
3 1 1	826	828	835	1000
2 2 2	0	0	0	212
4 0 0	665	661	667	581
3 3 1	2	2	2	(<1)*
4 2 2	120	121	119	109
511 / 333	453	453	454	634
4 4 0	1000	1000	1000	872
5 3 1	55	54	56	(1)*
6 2 0	36	36	34	(<1)*
5 3 3	124	124	122	243
6 2 2	0	0	0	235
R	4,44	4,43	4,51	÷
440/400	1,50	1,50	1,50	1,50
400/422	5,54	5,46	5,61	5,33
440/422	8,33	8,26	8,40	8,00
τ	0,305	0,305	0,315	÷

*) vgl. Fußnote zur Tabelle 3.4.6.



SCOTT {140} stellte fest, daß bei Strukturuntersuchungen mit Hilfe von GUINIER-Reflexintensitäten systematische Fehler auftreten. Der Autor schlug vor, diese Fehler durch die Einführung eines over-all-Temperaturfaktors zu korrigieren. Dies ist bei dem Programm POWD nicht möglich. Statt dessen wurde eine weitere Verfeinerung über die isotropen B-Werte der einzelnen Ionen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß die Einführung eines B-Wertes auf den Kationenlagen zu einer Verschlechterung der R-Werte führt.

Läßt man dagegen den B-Wert von Sauerstoff größer werden, so erreicht der R-Wert bei $B = 7$ ein Minimum. Der B-Wert berücksichtigt die Temperaturschwingung der Teilchen (Gleichung (3.4.6) und (3.4.7)).

$$B = 8\pi^2 \cdot v^2 \cdot (\sin\theta/\lambda)^2 \quad (3.4.6)$$

v = Schwingungsamplitude des Teilchens in Å

$$v = \frac{\sqrt{B}}{\sqrt{8} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)} \quad (3.4.7)$$

Für einen $\sin^2\theta$ -Wert von 0,1 {Reflex (311)} berechnet sich demnach ein v von 1,45 Å (145 pm). Nach Einführen des B-Wertes wichen die zur Bestimmung der Fehlstellenverteilung herangezogenen Intensitätsverhältnisse wieder von den entsprechenden beobachteten Werten ab. Es wurde daher nochmals eine Verfeinerung des τ -Wertes auf einen minimalen R-Wert hin durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind in der Tabelle 3.4.8

wiedergegeben. Die Tabelle 3.4.9 enthält die sich daraus ergebenden Ionenverteilungen auf die Tetraeder- und Oktaederplätze.

Nach den Untersuchungen von GATTOW & GLEMSER {53} liegt in allen bekannten Braunstein-Variationen das Mangan(IV)-ion stets in oktaedrischer Umgebung vor. Das blaue bis blaugrüne Mangan(V)-ion bevorzugt hingegen tetraedrische Umgebung, wie

Tabelle 3.4.8: Gegenüberstellung der beobachteten und mit einem Sauerstoff-B-Wert berechneten Intensitäten.

h k l	A	B	C	Photometer
1 1 1	529	530	506	411
2 2 0	498	496	510	320
3 1 1	1000	1000	1000	1000
2 2 2	0	0	0	212
4 0 0	573	575	573	581
3 3 1	14	14	14	(<1)*
4 2 2	147	146	143	109
511 / 333	448	447	442	643
4 4 0	901	901	890	872
5 3 1	49	49	51	(1)*
6 2 0	60	60	56	(<1)*
5 3 3	141	141	137	243
6 2 2	0	0	0	235
R	3,38	3,37	3,44	÷
440/400	1,57	1,57	1,55	1,50
400/422	3,33	3,90	4,00	5,33
440/422	6,13	6,17	6,22	8,00
τ	0,320	0,325	0,335	÷
$B(O_2)$	7	7	7	÷
δ	0,0216	0,0216	0,0216	÷

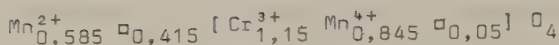
*) vgl. Fußnote zur Tabelle 3.4.5.

Tabelle 3.4.9: Aus POWD-Rechnungen erhaltene optimierte Kationenverteilung.

A	$\text{Mn}_{0,42}^{3+} \text{Mn}_{0,26}^{4+} \square_{0,32} [\text{Cr}_{1,15}^{3+} \text{Mn}_{0,75}^{3+} \square_{0,10}] \text{O}_4$
B	$\text{Mn}_{0,545}^{3+} \text{Mn}_{0,13}^{5+} \square_{0,325} [\text{Cr}_{1,15}^{3+} \text{Mn}_{0,755}^{3+} \square_{0,095}] \text{O}_4$
C	$\text{Mn}_{0,585}^{2+} \text{Mn}_{0,08}^{4+} \square_{0,335} [\text{Cr}_{1,15}^{3+} \text{Mn}_{0,765}^{4+} \square_{0,085}] \text{O}_4$

die Untersuchungen von SCHOLDER & KLEMM {141}, JELLINEK {142}, LE FLEM & MITARBEITER {143} und ZIEGLER, RAUH & BAERENDS {144} an Alkali- und Erdalkalimanganaten(V) zeigen. Demgegenüber schlagen CHAMBERLAND, CLOUD & FREDRICK {145} für das im verzerrten Rutil-Typ kristallisierende CrMnO_4 auf Grund von Tieftemperatursuszeptibilitätsmessungen die Ionenverteilung $\text{Cr}^{3+}\text{Mn}^{5+}\text{O}_4$ vor, wobei auch das Mangan(V)-ion oktaedrisch von Sauerstoffionen koordiniert wäre.

Es wurde deshalb geprüft, ob sich die R-Werte verbessern, wenn die Mangan(IV)-ionen der Modelle A und C und die Mangan(V)-ionen des Modells B rechnerisch als auf den Oktaederplätzen befindlich betrachtet werden. In der Tat erhält man für das Modell A, bei entsprechender Änderung der Leerstellenverteilung (τ) den schließlichen R-Wert 3,37%. Bei Modell B ändert sich durch diese Maßnahme nichts, was auch an dem geringen Molgehalt der Substanz an Mn^{5+} liegen mag. Daher wird hier die ursprüngliche Aufstellung mit den Mangan(V)-ionen auf den Tetraederplätzen beibehalten. Der ohnehin hohe R-Wert des Modells C verschlechtert sich beim Übergang auf die Ionenverteilung



auf 4,76%. Daher kommen für die Beschreibung der Struktur von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ die Modelle A (Mn^{4+} auf den Oktaederplätzen) und B (unverändert) in Frage. Die errechneten Daten sind in Tabelle 3.4.10 den beobachteten gegenübergestellt und Tabelle

Tabelle 3.4.10: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter Reflexintensitäten {Modelle A (modifiziert) und B}.

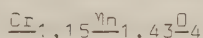
h k l	A	B	Photometer
1 1 1	528	530	411
2 2 0	498	496	320
3 1 1	1000	1000	1000
2 2 2	0	0	212
4 0 0	576	575	581
3 3 1	14	14	(<1)*
4 2 2	146	146	109
511 / 333	448	447	643
4 4 0	902	901	872
5 3 1	49	49	(1)*
6 2 0	60	60	(<1)*
5 3 3	141	141	243
6 2 2	0	0	235
4 4 4	71	71	(2)*
R	3,37	3,37	÷
440/400	1,56	1,57	1,50
400/422	3,95	3,94	5,33
440/422	6,18	6,17	8,00
τ	0,330	0,325	÷
$B(\text{O}_2)$	7	7	÷
δ	0,0216	0,0216	÷

*) vgl. Fußnote zur Tabelle 3.4.5.

3.4.11 gibt die zugrundeliegenden Ionenaufstellungen wieder.

Tabelle 3.4.11: Ionenaufstellung der am besten angepaßten Modelle A und B.	
A	$\text{Mn}_{0,67}^{3+} \text{O}_{0,33} [\text{Cr}_{1,15}^{3+} \text{Mn}_{0,50}^{3+} \text{Mn}_{0,26}^{4+} \text{O}_{0,09}]_4$
B	$\text{Mn}_{0,545}^{3+} \text{Mn}_{0,13}^{5+} \text{O}_{0,325} [\text{Cr}_{1,15}^{3+} \text{Mn}_{0,755}^{3+} \text{O}_{0,095}]_4$

3.4.5 Vergleich von MADELUNG-Energien für den Spinell



Spinelle besitzen weitgehend festgelegte Gitteranordnungen, so daß die elektrostatischen Wechselwirkungen der beteiligten Gitterbausteine leicht zu berechnen sind. Es sind eine Reihe von Gleichungssysteme und Tabellenwerke für den MADELUNG-Anteil an der Gitterenergie der Spinelle veröffentlicht worden. Diese gehen zumeist von der Ladung des oder der Ionen auf den Tetraederplätzen aus, wobei sich die Ladung der Oktaederionen aus dem Neutralitätsprinzip ergibt - zweifach negativ geladene Anionen vorausgesetzt -, und geben die jeweiligen Energieanteile in Abhängigkeit von u (Sauerstoffparameter) an. Manche Autoren schlagen vor, die Verteilung der Kationen anhand der MADELUNG-Energie zu diskutieren. Dieses ist prinzipiell möglich, allerdings setzt diese Rechnung eine genaue Kenntnis von u voraus. Dieser Parameter kann nur aus Strukturuntersuchungen erhalten werden. Weiterhin ist lediglich ein Vergleich mehrerer denkbarer Aufstellungen - zum Beispiel normal $\leftrightarrow$ invers - möglich. Ein absolutes Maß für die Richtigkeit einer Struktur

kann die MADELUNG-Rechnung nicht sein.

Sieht man sich die in Tabelle 3.4.11 aufgeführten Ionenverteilungen an, so fällt auf, daß das Modell A eine Gesamtladung von fast exakt +2 auf den Tetraederlagen aufweist. Die Aufstellung B liegt mit einer mittleren Ladung von +2,29 ein wenig darüber. Für diese beiden Aufstellungen wurde ein Vergleich der MADELUNG-Anteile an der Gitterenergie durchgeführt. Fast alle Autoren geben die Werte für ein M an, das sich nach Gleichung (3.4.8) zu

$$E_{el} = -M \cdot (e^2/a) \quad (3.4.8)$$

e = Elementarladung
a = Gitterkonstante

ergibt. Es kommt also bei den betrachteten Rechnungen darauf an, das größte M zu finden, das dann wiederum das größte negative E_{el} ergibt.

POPOV & LEVITSKII {146} geben die Abhängigkeit des MADELUNG-Anteils gemäß Gleichung (3.4.9) an

$$M = 356,7 - 0,41u^{-1} - 162,64q_T + 56,98u^{-1} \cdot q_T - 30,38u^{-2} + 2,61q_T^2. \quad (3.4.9)$$

u = Sauerstoffparameter

q_T = mittlere Ladung der Ionen auf den Tetraederplätzen

Danach ergibt sich für die Aufstellung A ein M von 134,9 $\text{eV}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$, für die Aufstellung B ein M von 132,7 $\text{eV}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$.

THOMPSON & GRIMES {147} geben die Gleichung (3.4.10) für den MADELUNG-Anteil an

$$M = -0,079q_0^2 - 3,076q_0 \cdot q_T + 1,0905q_T^2 + \alpha_4 \cdot q_0 \cdot q_{AN} + \alpha_5 \cdot q_{AN}^2 + \alpha_6 \cdot q_T \cdot q_{AN}, \quad (3.4.10)$$

wobei q die Ladung der Ionen auf den Tetraeder- (T), Oktaeder- (O) und Anionenplätzen (AN) bedeutet, und α_4 bis α_6 Parameter in Abhängigkeit von u sind. Diese sind für $\delta = u - \frac{3}{8}$ von -0,010 bis +0,020 in Schritten von 0,004 tabelliert. Da der beobachtete Parameter u für beide Aufstellungen gleich ist und 0,0216 beträgt, wurden den Berechnungen die für $\delta = +0,020$ angegebenen Werte zugrunde gelegt ($\alpha_4 = -24,373$, $\alpha_5 = -8,204$, $\alpha_6 = -9,024$). Man erhält dann für A den Wert $M = 260,0 \text{ eV}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ und für B den Wert $M = 250,0 \text{ eV}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$.

Alle übrigen Autoren haben nur Tabellen veröffentlicht, so daß die daraus entnommenen Größen mit den näherungsweise herangezogenen Parametern angegeben werden.

Nach VERWEY & HEILMANN {148} erhält man ein M von 158,2 $\text{eV}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ für $q_T = 2$ und 144,3 $\text{eV}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ für $q_T = 3$. u ist hier jeweils 0,390 und für $q_T = 2$ ist im Gegensatz zu $q_T = 3$ eine steigende Tendenz für M mit u festzustellen. Nach HERMANS, WEENK & VAN GOOL {149} erhält man ein M ($q_T = 2$) von 134,7 $\text{eV}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ und ein M ($q_T = 3$) von 129,4 $\text{eV}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ bei einem u von 0,395. Die Abhängigkeit des M von u ist die gleiche wie bei VERWEY & HEILMANN. Darüberhinaus geben HERMANS, WEENK & VAN GOOL an, ihre Rechnungen auf der Basis einer Elementarzelle mit 10 $\text{\AA}$ Kantenlänge durchgeführt zu haben. Man erhält die entsprechenden Werte für andere Gitterkonstanten durch Einsetzen in die Gleichung

$$a_M = a \cdot 10 M / 10 \quad (3.4.11)$$

HOPPE {150} hat ebenfalls Daten für die Berechnung des MADELUNG-Anteils an der Gitterenergie (MAPLE) veröffentlicht.

Anders als die übrigen Autoren benutzt HOPPE zu seinen Berechnungen die Gleichung (3.4.12), bei der die Ergebnisse in $[\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}]$ ausgedrückt sind.

$$-E_L = \frac{f(z_i) \cdot 333,81}{d [Å]} \cdot MF = \text{MAPLE } [\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}] \quad (3.4.12)$$

$f(z_i)$ ist ein Faktor, der die Ladungen quadratisch berücksichtigt, z.B. ist $MF(\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-}) = 4 MF(\text{Zn}^+\text{S}^-)$. Für eine Spinell-Spezies sind die folgenden Werte ($u = 0,390$) angegeben:

$$\text{Normal: } A^{2+} = 276,6; B^{1+} = 264,6; O^{2-} = 286,4 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\text{Invers: } A^{3,0+} = 233,0; B^{2,5+} = 308,4; O^{2-} = 284,2 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}.$$

Addiert man diese Werte gemäß $\Sigma = A + 2 \cdot B + 4 \cdot O$, so erhält man für die normale Aufstellung $1951,4 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und für die inverse $1986,6 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Nach HOPPE ist demnach die höhere Ladung auf den Tetraederplätzen favorisiert. Dies zeigt sich auch an den MF-Werten, die für die normale Aufstellung mit $31,50077$ und für die inverse Aufstellung mit $31,64050$ angegeben sind. HOPPE schreibt dazu, daß demnach im Gebiet oberhalb $u = 0,375$ die inverse Aufstellung gemäß den MAPLE-Rechnungen begünstigt ist, sofern nicht Änderungen in den Gitterkonstanten auftreten.

Vergleicht man die Ergebnisse, die man aus den verschiedenen Angaben erhält, so überraschen die großen Abweichungen in den Beträgen. Hier fallen besonders die Ergebnisse nach THOMPSON & GRIMES heraus. Ausgenommen den HOPPEschen Werten ist aber allen anderen gemeinsam, daß bei dem gefundenen hohen u -Parameter für den Sauerstoff die Aufstellung A der Aufstellung B vorzuziehen ist, soweit man die elektrostatischen

Wechselwirkungen betrachtet.

3.4.6 Intensitätsrechnungen für die Reflexe (2 2 2) und (6 2 2)

In Abschnitt 3.4.4 wurde eine Diskrepanz zwischen den beobachteten und berechneten Intensitäten für die Reflexe (2 2 2) und (6 2 2) beschrieben. Da bei den nachfolgenden Untersuchungen diese Diskrepanz nicht behoben werden konnte, wurde zunächst vermutet, daß bei dem Spinell $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3) eine Fehlordnung vorliegt, wie sie 1972 von GRIMES {125} für MgCr_2O_4 vorgeschlagen wurde. Er fand bei Strukturuntersuchungen an Zink-, Magnesium- und Cadmiumchromiten für die Magnesiumverbindung einen zu hohen DEBEY-WALLER-Temperaturfaktor {135}, der nicht mit Daten, die aus Infrarotmessungen erhalten

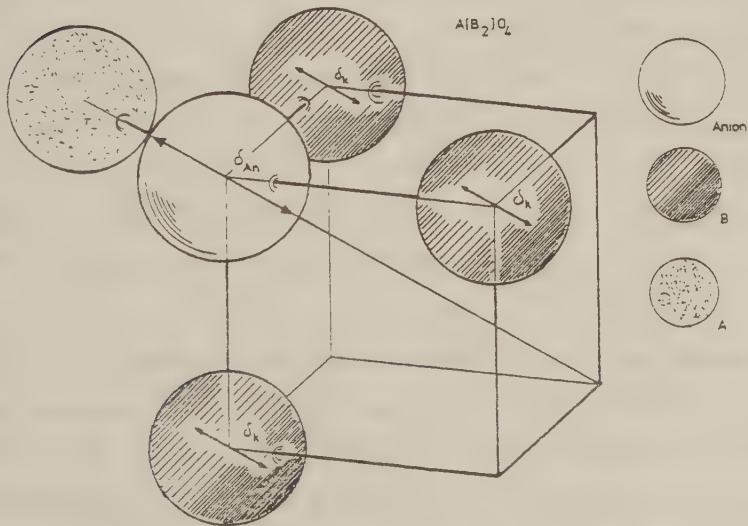


Abbildung 3.4.12: Erste Koordinationssphäre eines (Sauerstoff-)Anions in einem Spinell-Gitter.

wurden. Korrelierte ($B_{2-2} = 1,1 \text{ \AA}^2$, $B_{2-3} = 0,30 \text{ \AA}^2$). GRIMES postulierte daher folgendes:

Wird ein Sauerstoffparameter u ungleich $\frac{3}{8}$ gefunden, so werden die Sauerstoffatome um den Betrag $\delta = u - \frac{3}{8}$ auf einer Linie parallel der Raumdiagonale verschoben (Abbildung 3.4.12). Jetzt befinden sich die oktaedrisch koordinierten Kationen nicht mehr im Maximum der elektrostatischen Energie. Wenn diese Kationen von der Verschiebung der Sauerstoffionen folgen, gelangen sie wieder in eine energetisch günstigere Position. Diese Verschiebung bewirkt aber eine Symmetrierniedrigung des gesamten Gitters, so daß nicht mehr die Raumgruppe $Fd\bar{3}m - T_d^2$ vorliegt, sondern die Verbindung in der Raumgruppe $F\bar{4}3m - T_d^2$ (Nr. 216 der INTERNATIONAL TABLES (122)) beschrieben werden muß. Die tetraedrisch koordinierten Kationen befinden sich hier auf der Punktlage 4a (0,0,0) und 4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), die übrigen Ionen auf der allgemeinen Punktlage 16e ($x, x, x; x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, \bar{x}$), wobei für die oktaedrisch koordinierten Kationen $x_0 = \frac{5}{8} + \delta_1$, für den Sauerstoff $x_1 = u$ ($= \frac{3}{8} + \delta$) + δ_2 und $x_2 = (\frac{1}{4} - u) + \delta_3$ ist. Diese Raumgruppe bietet ebenfalls die Möglichkeit einer 1:1-Ordnung der tetraedrisch koordinierten Kationen (Punktgruppen 4a und 4c).

HUANG, HEDER & MITCHELL (151) entdeckten daraufhin mit Hilfe von BEUGER-Aufnahmen längs der Richtung [001] schwache Reflexe der Ebenen (220) und (020). Schließlich konnte HILLIARD (152) nach seiner Ansicht die Hypothesen von GRIMES bestätigen, indem er für NaCr_2O_4 in der Raumgruppe $F\bar{4}3m - T_d^2$ die Parameter $u_0 = 0,625$, $u_1 = 0,392$ und $u_2 = 0,857$ bei einem B-Wert von $1,4 \text{ \AA}^2$ fand. Allerdings ist bei den angegebenen Parametern

unklar, weshalb HILLEARD die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ zur Beschreibung der Struktur benutzen mußte, da die Chromlage (0,625) identisch mit der Lage 16d in $Fd3m$ ($\frac{5}{8}$) ist, und der Sauerstoffparameter u_2 innerhalb der angegebenen Fehlergrenze ($\pm 0,005$) identisch mit $\frac{1}{4} - u_1$ ist.

Die für den Spinell $Cr_{1,15}Mn_{1,43}O_4$ (VK3) gefundenen Daten wurden in die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ übertragen. Man erhält die Parameter $u_0 = 0,625$, $u_1 = 0,396$ und $u_2 = 0,854$. Verschiebt man den Parameter u_0 zu positiven Werten, so erhält man zwar Intensität auf den Reflexen (2 0 0), (4 2 0), etc., die in $Fd3m$ verboten sind, aber (2 2 2) und (6 2 2) werden weiterhin zu null berechnet. Erst wenn man die Verteilung der Kationen auf die - in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ unterschiedlichen - Lagen 4a und 4c drastisch im Sinne einer Ungleichverteilung verändert, wird Intensität für die Reflexe (2 2 2) und (6 2 2) berechnet. Allerdings ist diese stets noch kleiner als jene für (2 0 0) berechnete, und die Reflexe (1 1 1) und (2 2 0) entwickeln sich zu ungünstigeren Werten hin. Daher wurde dieser Weg nicht weiter beschritten.

Die Reflexe (2 2 2) und (6 2 2) gehören beide zu der BERTAUSCHEN Kategorie d $\{\Sigma(h^2 + k^2 + l^2) = 32n + 12\}$ mit $n=0$ für (2 2 2) und $n=1$ für (6 2 2). Andere Reflexe aus dieser Kategorie wurden bei den hier vorliegenden GUINIER-Aufnahmen nicht beobachtet (der nächste Reflex aus dieser Kategorie mit $n=2$ wäre (6 2 2)). Daher lag es nahe, einen systematischen Fehler bei der Berechnung der Strukturfaktoren zu vermuten. Die Intensitäten der Reflexe (2 2 2), (6 2 2) sowie - zu Normierungszwecken - (3 1 1) wurden daher mit Hilfe eines Taschenrechners

berechnet.

Den Strukturfaktor eines Reflexes (hkl) erhält man durch Lösen der Gleichung (3.4.13) {153}.

$$F_{hkl} = \sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} \cdot \exp[2\pi i(hx_{\mathbf{r}} + ky_{\mathbf{r}} + lz_{\mathbf{r}})] \quad (3.4.13)$$

Da nur die Intensitäten $I = \alpha \cdot |F_{hkl}|^2$ interessieren, ist es nicht nötig, die komplexe Gleichung (3.4.13) zu benutzen, sondern es braucht nur die Strukturamplitude nach Gleichung (3.4.14) {153} berechnet zu werden.

$$|F_{hkl}| = \{ [\sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} \cdot \cos 2\pi(hx_{\mathbf{r}} + ky_{\mathbf{r}} + lz_{\mathbf{r}})]^2 + [\sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} \cdot \sin 2\pi(hx_{\mathbf{r}} + ky_{\mathbf{r}} + lz_{\mathbf{r}})]^2 \}^{\frac{1}{2}} \quad (3.4.14)$$

Es wäre nun nötig, für alle Teilchen in der Zelle über alle Lageparameter zu summieren. Für symmetrische Strukturen kann man aber eine Reihe von Koordinaten zusammenfassen, da symmetrieäquivalente Teilchen auch symmetrieäquivalent streuen müssen. Die sich nun ergebenden Gleichungen sind in den INTERNATIONAL TABLES dokumentiert, wobei $|F_{hkl}| = \{ [\sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} A_{\mathbf{r}}]^2 + [\sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} B_{\mathbf{r}}]^2 \}^{\frac{1}{2}}$ ist. Man findet für die Raumgruppe $Fd3m - O_h^7$ (Ursprung in $\bar{4}3m$, $\begin{smallmatrix} \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix}$ vom Symmetriezentrum in $\bar{3}m$ verschoben), daß (222) und (622) zu der Reflexgruppe (hkl) : alle Indizes gerade, $h+k+l = 4n+2$ gehört.

Die entsprechenden Gleichungen für alle Teilchen einer Punktlage lauten:

$$A = 0, \quad (3.4.15)$$

$$B = -32 \{ \sin(2\pi hx) [\sin(2\pi ky) \cdot \sin(2\pi lz) + \sin(2\pi ly) \cdot \sin(2\pi kz)] + \sin(2\pi hy) [\sin(2\pi kz) \cdot \sin(2\pi lx) + \sin(2\pi lz) \cdot \sin(2\pi kx)] + \sin(2\pi hz) [\sin(2\pi kx) \cdot \sin(2\pi ly) + \sin(2\pi lx) \cdot \sin(2\pi ky)] \}.$$

Der Reflex (3 1 1) gehört zur Gruppe (h k l): alle Indizes ungerade, $h + k + l = 4n + 1$. Die Gleichungen hierfür lauten:

$$A = 16\{\cos(2\pi hx)[\cos(2\pi ky) \cdot \cos(2\pi lz) + \cos(2\pi ly) \cdot \cos(2\pi kz)] \\ + \cos(2\pi hy)[\cos(2\pi kz) \cdot \cos(2\pi lx) + \cos(2\pi lz) \cdot \cos(2\pi kx)] \\ + \cos(2\pi hz)[\cos(2\pi kx) \cdot \cos(2\pi ly) + \cos(2\pi lx) \cdot \cos(2\pi ky)] \\ - \sin(2\pi hx)[\sin(2\pi ky) \cdot \sin(2\pi lz) + \sin(2\pi ly) \cdot \sin(2\pi kz)] \\ - \sin(2\pi hy)[\sin(2\pi kz) \cdot \sin(2\pi lx) + \sin(2\pi lz) \cdot \sin(2\pi kx)] \\ - \sin(2\pi hz)[\sin(2\pi kx) \cdot \sin(2\pi ly) + \sin(2\pi lx) \cdot \sin(2\pi ky)]\}$$

$$B = A. \quad (3.4.16)$$

Einfache Überlegungen ergeben, daß für die Reflexe (2 2 2) und (6 2 2) kein Anteil der Tetraederlagen berücksichtigt zu werden braucht, da ein Teilchen auf den Punktkoordinaten $[0,0,0]$ liegt und damit die gesamte Summe null wird.

Für die weiteren Berechnungen wurden die Parameter des Modells A, das nach den MADELUNG-Rechnungen (vgl. Abschnitt 3.4.5) das wahrscheinlichere ist, und die nach MOORE {137} errechneten Streufaktoren benutzt. Man erhält für die Quadrate der einzelnen Strukturfaktoren die Werte

$$|F_{222}|^2 = 6\,505\,736$$

$$|F_{622}|^2 = 5\,008\,925$$

$$|F_{311}|^2 = 11\,469\,963.$$

Nach Gleichung (3.4.17) {154} erhält man die Intensität nach Multiplikation von $|F_{hkl}|^2$ mit dem Flächenhäufigkeitsfaktor (H) und dem LORENZ-Polarisationsfaktor (LP). Da das Beugungsexperiment an einem Pulver erfolgte, braucht eine Absorptionskorrektur nicht durchgeführt zu werden, da statistische Verteilung der Kristallite angenommen wird. Durch Normierung auf den stärksten Reflex erübrigt sich auch die Bestim-

mung eines Skalierungsfaktors.

$$I_{hkl} = K^2 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot H \cdot LP \cdot A \quad (3.4.17)$$

K = Skalierungsfaktor

LP = LORENZ-Polarisationsfaktor

H = Flächenhäufigkeitsfaktor (für Pulver)

A = Absorptionskorrektur

Die Flächenhäufigkeitsfaktoren sind beispielsweise bei KRISCHNER {155} tabelliert. Sie betragen für (3 1 1) und (6 2 2), beides (l h h)-Reflexe, 24 und für (2 2 2), entsprechend (h h h), 8. Für den LORENZ-Polarisationsfaktor wurde die Formel aus einer Programmbeschreibung {156} {Gleichung (3.4.18)} benutzt, wobei die benötigten Winkel der Beschreibung einer GUINIER-SIMON-Kamera entnommen wurden {157}.

$$L = 1/[\sin^2\theta \cdot \cos\theta \cdot \cos(2\theta - \beta)] \quad (3.4.18)$$

$$p = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cdot \cos^2(2\alpha)}{1 + \cos^2(2\alpha)}$$

α = Beugungswinkel des Monochromators

β = Winkel zwischen der Probennormale und dem einfallenden Röntgenstrahl

Man erhält schließlich, auf $I_{311} = 1000$ normiert, für den Reflex (2 2 2) die Intensität 171, für den Reflex (6 2 2) die Intensität 103.* In der Tabelle 3.4.12 sind die beobachteten und berechneten Intensitäten für die Aufstellung A einander gegenübergestellt, wobei die mit dem Taschenrechner berechneten Reflexe eingefügt wurden.

*) Auf Grund dieser Ergebnisse muß angenommen werden, daß bei höheren Symmetrien ein systematischer Fehler bei der Berechnung einiger Reflexintensitäten mit Hilfe von Großrechnerprogrammen auftritt.

Tabelle 3.4.12: Gegenüberstellung beobachteter und berechneter Reflexintensitäten für $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3).

h	k	l	Photometer	berechnet
1	1	1	411	528
2	2	0	320	498
3	1	1	1000	1000
2	2	2	212	171**
4	0	0	581	576
3	3	1	(<1)*	14
4	2	2	109	146
511 / 333			643	448
4	4	0	872	902
5	3	1	(1)*	49
6	2	0	(<1)*	60
5	3	3	243	141
6	2	2	235	103**
4	4	4	(2)	71

*) vgl. Fußnote zur Tabelle 3.4.5
 **) mit dem Taschenrechner berechnete Werte

3.4.7 Diskussion der Ergebnisse

Es wurden Strukturrechnungen anhand der GUINIER-Filmdata des Spinells $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3; Abschnitt 3.3.3) in der Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$ (INTERNATIONAL TABLES Nr. 227 {122}) durchgeführt. Nach Verfeinerungen wurden die in Tabelle 3.4.13 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten. Die ausführliche I_0 - I_c -Liste findet man in Tabelle 3.4.12. Die Abbildung 3.4.13 zeigt die Auftragung der beobachteten und berechneten Intensitäten gegen die jeweiligen (h k l) für die Ionenverteilung $\text{Mn}_{0,67}^{3+}\text{O}_{0,33}[\text{Cr}_{1,15}^{3+}\text{Mn}_{0,50}^{3+}\text{Mn}_{0,26}^{4+}\text{O}_{0,09}]_4\text{O}_4$ (Aufstellung A; Tabelle

3.4.12 und 3.4.13).

Tabelle 3.4.13: Ergebnisse der Strukturbestimmung an $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3).		
Kationenverteilung		
$\text{Mn}_{0,67}^{3+} \square_{0,33} [\text{Cr}_{1,15}^{3+} \text{Mn}_{0,50}^{3+} \text{Mn}_{0,26}^{4+} \square_{0,09}] \text{O}_4$		
Lage des Sauerstoffs {Punktlage 32(e)}		
$x, x, x; x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x; \frac{1}{4} - x, x, \frac{1}{4} - x; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, x$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x; \frac{3}{4} + x, \bar{x}, \frac{3}{4} + x; \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x, \bar{x}$ $x = 0,3966; \delta \equiv x - \frac{3}{8} = 0,0216$ Sauerstoff-B-Wert: $7 \text{ \AA}^2$		
Intensitätsverhältnisse nach BERTAUT {132} zur Bestimmung der Kationenverteilung		
	beob.	ber.
440/400	1,50	1,56
400/422	3,95	5,33
440/422	6,18	8,00

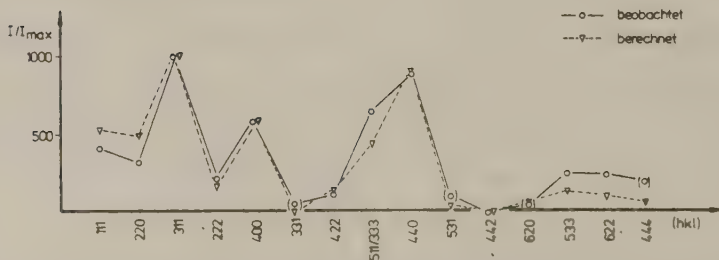


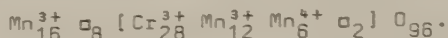
Tabelle 3.4.13: Intensitätsprofil gemäß der Strukturbestimmung an $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK3): $\text{Mn}_{0,67}^{3+} \square_{0,33} [\text{Cr}_{1,15}^{3+} \text{Mn}_{0,50}^{3+} \text{Mn}_{0,26}^{4+} \square_{0,09}] \text{O}_4$; Modell A.

Nach BERTAUT {132} (vgl. Abschnitt 3.4.4; S. 211 und 213 - 215) ist es auch möglich, Intensitätsverhältnisse zu finden, die sensitiv für die Lage des Sauerstoffparameters sind. Dies sind zum Beispiel die Verhältnisse der Reflexe (311) (Kategorie b) und (422) (Kategorie e) oder (111) (Kategorie f) und (400) (Kategorie c). Die Werte für diese Verhältnisse sind in der Tabelle 3.4.14 wiedergegeben. Auch hier zeigen die berechneten Werte nur wenig Unterschied zu den beobachteten.

Tabelle 3.4.14: Intensitätsverhältnisse zur Bestimmung des Sauerstoffparameters nach BERTAUT {140}.		
	beob.	ber.
311/422	9,17	6,85
400/111	1,41	1,09

Die berechnete Verteilung der Manganionen auf den Tetraederplätzen in $\text{Mn}_{0,67}^{3+}\text{Cr}_{1,15}^{3+}\text{Mn}_{0,50}^{3+}\text{Mn}_{0,26}^{4+}\text{O}_{0,09}\text{O}_4$ (VK3) deutet an, daß in dem untersuchten Spinell eine regelmäßigere Verteilung der Kationen vorhanden ist, als dies durch die gebrochenen Formelindizes ausgedrückt wird. Die Elementarzelle des kubischen Spinells umfaßt acht Formeleinheiten. SCHRADER & BÜTTNER {144} haben für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eine Überstruktur mit der dreifachen kubischen Elementarzelle vorgeschlagen ($c = 3 \cdot a$). Diese Autoren konnten die Überstruktur auch durch zusätzliche Röntgenreflexe belegen, die sie bei gut kristallisierten Präparaten beobachteten. Allerdings hoben sich diese Reflexe nicht stark aus dem Untergrund hervor. Solche Reflexe sind bei den hier vorgegebenen apparativen Bedingungen nicht zu beobachten. Folgt man dennoch dem Vorschlag der genannten Autoren,

so erhält man bei einer dreifachen Überstruktur 24 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ ergibt sich so eine Strukturformel, die nur ganzzahlige Indizes aufweist:



Im Unterschied zu den Beobachtungen von SCHRADER & BÜTTNER sind in der oben angegebenen Struktur nicht, wie bei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, acht sondern zehn Leerstellen in der Formeleinheit vorhanden. Dies wird sicherlich von der größeren Stabilität des Mangan(IV)-ions gegenüber z.B. einem Eisen(IV)-ion herrühren. Auf Grund der höheren Leerstellenkonzentration gegenüber $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wird für den Verbindungstyp, dessen "idealer" Vertreter $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK2, VK3) ist, die Bezeichnung $\delta\text{-(Cr,Mn)}_{2-x}\text{O}_3$ vorgeschlagen.

Der Hauptteil der Leerstellen befindet sich im Gegensatz zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nicht in dem oktaedrisch koordinierten Netzwerk, sondern auf den Tetraederplätzen. Diese Anordnung wird sofort verständlich, wenn man die Koordinationstendenz (site-occupation-preference) der vorhandenen Kationen berücksichtigt. Vergleichende Werte sind z.B. von NAVROTSKY & KLEPPA [158] berechnet worden. Die Autoren fanden nachfolgende Oktaederkordinationsenthalpien: Cr^{3+} : $-21 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ($\hat{=}$ $-87,9 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$); Mn^{3+} : $-14 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ($\hat{=}$ $-58,6 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$); Mn^{2+} : $+4 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ($\hat{=}$ $+16,7 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$). Aus kristallfeldtheoretischen Überlegungen (d^3 - bzw. d^8 -Systeme) müssen Mn^{4+} (und Ni^{2+}) die gleiche Okta- präferenz wie Cr^{3+} aufweisen [112]. Damit werden die Oktaederlücken bevorzugt mit Cr^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen belegt. Die Mn^{3+} -Ionen verteilen sich dann anteilmäßig auf die verbliebenen

Oktaeder- und die Tetraederlücken.

Ein ähnliches Verhalten wurde von NAKATAMI [139] auch bei $\text{Al}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{\frac{1}{3}}[\text{Cr}_{\frac{2}{3}}\text{Al}_{\frac{1}{3}}]\text{S}_4$ beobachtet (side-energy-enthalpy für Al^{3+} : $-10 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1} \hat{=} -41,8 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ [158]).

Die oben erwähnte Überstruktur konnte, wie bereits erwähnt, nicht anhand von Überstrukturreflexen der GUNINIER-Aufnahmen von $\text{Cr}_{1,15}\text{Mn}_{1,43}\text{O}_4$ (VK2 und VK3) festgestellt werden. Einen Hinweis auf eine Überstruktur sind aber die stark verbreiterten Schwingungsbanden des Infrarotspektrums von VK3 (Abbildung 3.4.3, S. 209).

TALANOV [159] veröffentlichte eine Formel zur Berechnung von Gitterkonstanten bei Spinellen aus den Ionenradien der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Kationen (hard-sphere-Modell). Bei statistischer Anordnung werden die Beiträge der einzelnen Ionen gemäß ihrer Ladung und ihrem stöchiometrischen Anteil gewichtet (Gleichung (3.4.19)).

$$a = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3} \cdot \frac{\sum_i s_i z_i l_i^T}{\sum_i s_i z_i} + 3 \cdot \frac{\sum_i s_i z_i l_i^O}{\sum_i s_i z_i} \right) \quad (3.4.19)$$

s_i = stöchiometrischer Faktor des i-ten Kations

z_i = Ladung des i-ten Kations

l_i^T = Abstand Kation - Anion des i-ten tetraedrisch koordinierten Kations

l_i^O = Abstand Kation - Anion des i-ten oktaedrisch koordinierten Kations

Setzt man für Sauerstoff den Ionenradius 138 pm (TALANOV), für Cr^{3+} 63, Mn^{3+} 66 und Mn^{4+} 54 pm ein [49], so errechnet sich eine Gitterkonstante von 848 pm, die für einen normalen

(Cr,Mn)₃O₄- oder einen γ-(Cr,Mn)₂O₃-Spinell zutreffen würde.

JAGODSZINSKI [116] gibt die Abstände im Spinell mit folgenden Gleichungen an:

$$d_{AC} \equiv d_A = a \cdot \sqrt{3} \cdot \left(\frac{1}{8} + \Delta\right) \quad (3.4.20)$$

$$d_{BC} \equiv d_B = a \cdot \sqrt{\left\{\left(\frac{1}{4} - \Delta\right)^2 + 2\Delta^2\right\}} \quad (3.4.21)$$

$$d_{CC} \equiv d_C = a \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{1}{4} - 2\Delta\right) \quad (3.4.22)$$

d_{AC} = Abstand Kation – Anion für ein tetraedrisch koordiniertes Teilchen

d_{BC} = Abstand Kation – Anion für ein oktaedrisch koordiniertes Teilchen

d_{CC} = Abstand der Anionen untereinander

$\Delta \equiv \delta$ = Verschiebeparameter des Anions im Spinellgitter

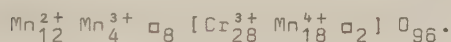
Nach Gleichung (3.4.22) errechnet sich mit $a = 834$ pm und $\delta(\Delta) = 0,0216$ ein sehr kurzer Anion – Anion-Abstand (d_C) von 247 pm, was bei Annahme eines hard-sphere-Modells einem Sauerstoffradius von 123 pm entspricht.

Der Abstand d_B (Größe der Oktaederlücke) errechnet sich zu 194 pm und der Abstand d_A (Größe der Tetraederlücke) zu 212 pm. Die Tetraederlücke wird somit wesentlich größer als die Oktaederlücke berechnet.

Es können zur Diskussion dieser Werte zwei Annahmen gemacht werden:

- (1) Die höchstgeladenen Kationen (Mn^{3+} für d_A und Mn^{4+} für d_B) sind strukturbestimmend. Dann errechnet sich unter Berücksichtigung der Kationenradien aus d_A ein Anionenradius von 146 pm, aus d_B ein Anionenradius von 140 pm. Beide Radien unterscheiden sich stark von dem Anion – Anion-Abstand, der aus d_C zu 123 pm berechnet wird.

(2) Die größten Kationen (Mn^{3+} für d_A und Cr^{3+} für d_B) sind strukturbestimmend. Dann errechnet sich aus d_B ein Anionenradius von 128 pm, der mit dem Radius aus d_C (123 pm) besser korreliert. Damit sich ein ähnlicher Anionenradius auch für die Tetraederkoordination errechnet, müßte das dort befindliche Zentralteilchen einen Radius von 84 pm haben. Dies trifft annähernd auf Mn^{2+} zu ($r = 80$ pm {49}). Bei der Annahme von Mn^{2+} auf den Tetraederplätzen lautet die Strukturformel für $Cr_{1,15}Mn_{1,43}O_4$ (VK3):



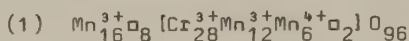
Nach TALANOV {159} ergibt sich für dieses Strukturmodell die Gitterkonstante 834 pm, wenn man einen Sauerstoffradius von 132 pm verwendet.

Die R-Werte von Strukturrechnungen, bei denen eine Mn^{2+}/Mn^{4+} -Ladungsverteilung angenommen wurde, waren aber stets etwas schlechter als bei den Rechnungen, für die eine Mn^{3+}/Mn^{4+} - oder Mn^{3+}/Mn^{5+} -Ladungsverteilung zu Grunde gelegt wurde. Andererseits wäre die MADELUNG-Energie für die oben beschriebene Ladungsverteilung günstiger, da der hohe, aus Strukturrechnungen ermittelte, Sauerstoffparameter ($\delta = 0,0216$) die Struktur mit dem niedrigsten Ladungsanteil auf den Tetraederplätzen (hier: +1,5) begünstigt (vgl. Abschnitt 3.4.5).

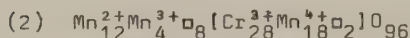
Offensichtlich deutet diese Diskrepanz zwischen dem Strukturmodell (R-Wert) und den daraus abgeleiteten Abständen auf Verhältnisse hin, die mit den hier präsentierten einfachen Modellen nicht exakt beschrieben werden können. Beispielsweise findet man bei SMIT {160} die Vermutung, daß tetraedrisch ko-

ordiniertes Mn^{2+} in Spinellen teilweise kovalent gebunden ist. Hierdurch versagt natürlich das hard-sphere-Modell bei der Berechnung der Abstände. Weiterhin ist der kovalente Bindungsanteil bei den Strukturrechnungen durch die Atomformfaktoren nicht exakt quantifizierbar, was eine Möglichkeit zur Erklärung des bei den Strukturrechnungen gefundenen relativ großen Sauerstoff-B-Wertes wäre. Eine weitere Ursache dieses großen B-Wertes könnte darin zu suchen sein, daß durch die dreifache Überstruktur zusätzliche Ordnungsphänomene auftreten, die durch das statistische Modell nicht beschrieben werden. Weiterhin wirkt sich der kovalente Anteil auch auf die Energieberechnung (MADELUNG-Energie) aus. Bei einem Sauerstoffparameter oberhalb $u = 0,385$ beträgt der Energiegewinn aus einer kovalenten $Mn^{2+}-O^{2-}$ -Bindung einige eV [161].

Eine streng unterschiedliche Diskussion der beiden Strukturformeln



und



kann natürlich nur mit großer Vorsicht geführt werden, da Ladungsänderungen leicht durch Elektronenleitung erfolgen können, worauf auch die schwarze Farbe dieser Substanz hinweist (mixed-valence-compound). In diesem Sinne sind die Formeln (1) und (2) als Grenzstrukturen anzusehen. Ein kovalenter Anteil bei den Mangan(II)-Ionen würde andererseits einen "ladungsstabilisierenden" Effekt in Richtung auf die Ungleichverteilung (2) gegenüber der gemittelten Ladungsverteilung

(1) bedeuten.

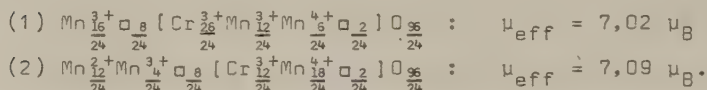
Das magnetische Verhalten der Chrom-Mangan-Spinelle ist geprägt durch eine starke Kopplung der Chromionen auf den Oktaederplätzen (J_{BB} -Kopplung) gegenüber einer geringen Kopplung mit den Ionen auf den Tetraederplätzen (J_{AB} -Kopplung) und der Kopplung der Ionen auf den Tetraederplätzen untereinander (J_{AA} -Kopplung) {163}. Daraus resultiert eine stark negative CURIE-WEISS-Konstante und eine niedrige NEEL-Temperatur. In der Tabelle 3.4.15 sind die magnetischen Daten einiger Chrom-Mangan-Spinelle wiedergegeben.

Die Werte, die für $Cr_{1,15}Mn_{1,43}O_4$ (VK3) ermittelt wurden, liegen nahe bei den Werten für den inversen (tetragonalen) Spinell. Da bei diesem System das Chrom(III)-ion bestimmend für die magnetischen Effekte ist, wird diese Ähnlichkeit plausibel, da der Chromanteil an der Gesamtzusammensetzung bei diesen beiden Spinellen etwa gleich ist.

Tabelle 3.4.15: CURIE-WEISS- und CURIE-Temperaturen einiger Chrom-Mangan-Spinelle.

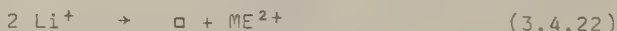
Zusammensetzung	CURIE-WEISS-Temp. (Θ)	CURIE-Temp. (T_C)	Literatur
$Mn[Cr_2]O_4$	~ -300 K	40 K	{66}
$Mn[Mn_{0,5}Cr_{1,5}]O_4$	-317 K	$\div$	{43}
$Mn[MnCr]O_4$	-300 K	65 K	{162}
$Mn_{16}[Cr_{28}Mn_{18}]O_{96}^*$	TT: -290 K HT: -230 K	~ 70 K	diese Arbeit
*) TT: Tieftemperaturmessung; HT: Hochtemperaturmessung			

Für beide in dieser Diskussion vorgestellten Strukturmodelle (auf O_4 normiert) stimmen die berechneten magnetischen Momente (spin-only-Fall) gut mit den gemessenen Momenten ($\mu_{\text{exp}} = 7,10 \mu_B$, Tieftemperaturmessung; $\mu_{\text{exp}} = 6,81 \mu_B$, Hochtemperaturmessung; vgl. Abbildung 3.4.1) überein:



Allerdings muß auch hier wieder bemerkt werden, daß die strenge Unterscheidung dieser Grenzstrukturen natürlich nicht gemacht werden darf, da man es mit einem mixed-valence-compound zu tun hat.

Weitere Verfeinerungen der Struktur sind wahrscheinlich möglich, wenn es gelingt, durch andere Präparationsmethoden zu besser kristallisiertem Material zu kommen. So deuten die oben dargestellten Formeln darauf hin, daß möglicherweise eine 1:2-Ordnung auf den Tetraederplätzen vorliegt, die an solchen Proben mittels Infrarotspektroskopie festgestellt werden könnte. Als alternativer Präparationsweg bietet sich ein von JOUBERT, BERTHET & BERTAUT [164] beschriebener Syntheseweg an. Diese Autoren konnten durch doppelte Umsetzung von $\text{ME}^{2+}\text{SO}_4$ ($\text{ME}^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) mit Li-dotierten Spinellen ($\text{LiME}^{2+}[\text{ME}_3^{4+}\text{Li}]_8\text{O}_8$; $\text{ME}^{4+} = \text{Ge}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{4+}$) gemäß dem Reaktionsschema



geordnete Spinelle mit Leerstellen erhalten.

4. Zusammenfassung

4.1 Chrommanganoxidhydrat

Das bei der Reaktion von Natriumchromat mit Mangan(II)-salzen in wässriger Lösung entstehende Chrom(III)-mangan(IV)-oxidhydrat konnte unter Quasihydrothermalbedingungen (abgeschlossenes System, 650 K) in mikrokristalliner Form dargestellt werden. Dadurch war es möglich, eine Röntgenstrukturuntersuchung vorzunehmen. Es liegt bei Chrommanganoxidhydrat (Tabelle 4.1) eine Variante des Psilomelan-Strukturtyps vor {Psilomelan: α - MnO_2 -Variante; $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$; $a = 956$, $b = 288$, $c = 1385$ pm, $\beta = 92^\circ 30'$; $\text{RG} = \text{A2/m} - \text{C}_{2h}^3$, $Z = 2$ }. Demgemäß lautet die Formel für Chrommanganoxidhydrat $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}_{3+x})(\text{O}_8(\text{OH})_2)$ ($n \geq 1$; $0,07 \leq x \leq 0,15$). Der kleine Wert für x wird darauf zurückgeführt, daß in dem Chrommanganoxidhydrat das Chrom nur auf ganz bestimmten kristallographischen Plätzen das Mangan in der Psilomelan-Struktur ersetzt. Die Verdoppelung der b -Achse und der Verlust der A -Zentrierung gegenüber Psilomelan (s.o.; vgl. auch Tabelle 4.1) deutet an, daß die Chromionen nicht vierzählige Punktlagen in der Psilomelan-Raumgruppe belegen.

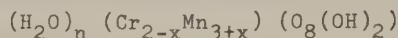
Da es sich bei dem Chrommanganoxidhydrat nicht um das Chromsalz einer hypothetischen Mangan(IV)-säure handelt, sondern beide Kationen die gleiche chemische Umgebung haben, ist die von GRÜGER {3} verwendete Formulierung Chrommanganat $\{\text{Cr}_2(\text{MnO}_3)_3\}$ nicht zutreffend.

Suszeptibilitätsmessungen zeigen bei mikrokristallinem Chrommanganoxidhydrat einen deutlich ausgeprägten paramagnetischen Bereich mit einer linearen Abhängigkeit der reziproken

Suszeptibilität ($1/\chi$) von der Temperatur; zu tieferen Temperaturen hin findet man deutlich einen Übergang in den kooperativen Bereich (ferrimagnetische Wechselwirkungen der

Tabelle 4.1: Chrommanganoxidhydrat

chemische Zusammensetzung:



$$n \geq 1, 0,07 \leq x \leq 0,15$$

röntgenographische Daten:

monoklin, $a = 980,6(3)$, $b = 571(1)$, $c = 1540,5(4)$ pm
 $\beta = 98^\circ 46,4(2)'$, $V = 5141,1 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, $Z = 4$

h k l	$\sin^2 \theta_c^*$	$\sin^2 \theta_o^*$	$d_o[\text{pm}]$	I_o
0 1 3	4120	4137	378,7	258
2 0 4	7604	7598	279,4	451
0 1 5	8215	8210	268,8	188
4 0 -1	9872	9859	245,3	72'
2 2 1	10294	10279	240,2	462
4 1 0	11923	11932	223,0	225
2 2 3	12833	12843	214,9	336
5 1 3	21752	21752	165,2	1000
6 0 -2	22291	22294	163,1	296

Dichtebestimmung:

pyknometrisch : $3,4 \text{ g/cm}^3$

röntgenographisch: $3,5 \text{ g/cm}^3$

Suszeptibilitätsmessung:

$\theta = -255 \text{ K}$, $T_C \sim 60 \text{ K}$

$\mu_{\text{exp}} = 8,835(7) \mu_B$

$\mu_{\text{eff}} = 8,636 \mu_B$

*) $\times 10^5$; benutzte Wellenlänge: $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha_1}) = 154,051 \text{ pm}$

Chromionen untereinander). Röntgenamorphe Proben zeigen einen stark gewellten Verlauf der $1/\chi$ gegen T-Kurve ohne Übergang in ein kooperatives Verhalten. Dieser Effekt kann durch das Vorhandensein verschiedener magnetischer Strukturen hervorgerufen werden.

Es konnten folgende Beobachtungen an Chrommanganoxidhydrat erklärt werden:

- Zur vollständigen Umsetzung von Mangansulfat und Natriumchromat zu Chrommanganoxidhydrat reicht das von den Ausgangssubstanzen mitgebrachte Kristallwasser alleine nicht aus, so daß Nebenprodukte entstehen. Eine vollständige Reaktion findet erst in Gegenwart von überschüssigem Wasser statt.
- Die geringe Größe von x in der Strukturformel (vgl. Tabelle 4.1) rührt von dem strengen Aufbau des Chrommanganoxidhydrats als Variante der Psilomelan-Struktur her.
- Durch ihre Kanalstruktur sind die Chrommanganoxidhydrate in der Lage, Wasser aus der Umgebung zu binden.
- Bei vollständiger Entwässerung erfolgt ein Zusammenbruch der Struktur zu einem Gemisch von Chrom- und Manganoxiden.
- Auf Grund der strukturellen und stöchiometrischen Variationsmöglichkeiten der braunsteinähnlichen Verbindung sind frisch gefällte Chrommanganoxidhydrate röntgenamorph. Einen Hinweis auf diese strukturelle Mannigfaltigkeit bieten die Suszeptibilitätsmessungen.
- Beim Digerieren von Chrommanganoxidhydrat wird über die gelöste Substanz ein Ordnungseffekt in Richtung einer "perfekten" Stöchiometrie bewirkt.

4.2 natriumhaltiges Chrommanganoxidhydrat

Tempert man Natriumchromat und Mangansulfat unter Quasihydrothermalbedingungen (abgeschlossenes System, 650 K), so erhält man ein natriumhaltiges Chrommanganoxidhydrat $\text{Na}_{2-x}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_8(\text{O},\text{OH})_{16}$, das in seinem strukturellen Aufbau

Tabelle 4.2: natriumhaltiges Chrommanganoxidhydrat				
chemische Zusammensetzung:				
$\text{Na}_{2-x}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_8(\text{O},\text{OH})_{16}$				
röntgenographische Daten:				
monoklin, $a = 682,8(5)$, $b = 1444,1(4)$, $c = 690,6(5)$ pm $\beta = 90^\circ 34,2(2)'$, $V = 410,3 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, $\text{RG} = \text{P}2_1/\text{m} - \text{C}_{2h}^2$ oder $\text{P}2_1 - \text{C}_2^2$				
h k l	$\sin^2\theta_c^*$	$\sin^2\theta_o^*$	$d_o[\text{pm}]$	I_o
0 0 1	1244	1232	694,0	8
1 0 -1	2492	2469	490,2	7
0 0 2	4977	4998	344,5	1
2 2 0	6228	6232	308,5	8
1 4 -1	7044	7030	290,5	<1
1 5 1	9654	9652	247,9	2
2 1 -2	10251	10242	240,7	10
1 0 3	12545	12545	217,5	1
2 3 2	12728	12733	215,9	3
3 2 2	17718	17700	183,1	5
3 4 2	21132	21150	167,5	2
4 2 1	22843	22840	161,2	1
2 0 4	25197	25196	153,5	4
2 4 4	29749	29743	141,2	1
3 0 -4	31058	31063	138,2	1
4 5 2	32650	32655	134,8	2
) $\times 10^5$; benutzte Wellenlänge: $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha_1}) = 154,051 \text{ pm}$				

dem Manjiroït { α - MnO_2 -Variante; $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$; tetragonal, $a = 974$, $c = 286,4$ pm; $\text{RG} = \text{I}4/\text{m} - \text{C}_{4h}^5$, $Z = 1$ } ähnelt (Tabelle 4.2). Bei Verwendung eines hohen Natriumchromatüberschusses erhält man die obige Verbindung fast in reiner Form mit einer geringen Verunreinigung an Cr_2O_3 .

Der strukturelle Aufbau des natriumhaltigen Chrommanganoxidhydrats wird aus dem tetragonalen Manjiroït-Gitter durch partiellen Ersatz des Mangan durch Chrom abgeleitet. Das nunmehr vorliegende Gitter ist hierdurch monoklin verzerrt. Die Identitätsabfolge in der monoklinen b-Achse ist um ein Vielfaches größer als die entsprechende Achse des Manjiroïts ($c_{\text{tet}} = 286,4$). Auf Grund der Auslöschungen {(0k0)-Reflexe nicht vorhanden} kommt für das natriumhaltige Chrommanganoxidhydrat als Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{m} - \text{C}_{2h}^2$ und $\text{P}2_1 - \text{C}_2^2$ in Frage.

Im Gegensatz zu dem natriumfreien Chrommanganoxidhydrat kann die natriumhaltige Variante vollständig entwässert werden, ohne daß die Struktur zusammenbricht, da die sperrige Struktur auch ohne "Gerüst"-Wasser allein durch das in der Verbindung verbleibende Natrium aufrechterhalten wird.

4.3 Thermische Abbauprodukte des Chrommanganoxidhydrats { γ -(Cr,Mn) $_2\text{O}_3$ }

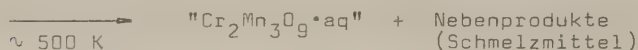
Bei der Thermolyse von natriumfreiem Chrommanganoxidhydrat (Psilomelan-Variante) oberhalb 800 K entstehen mehrphasige Substanzgemische, deren Zusammensetzung abhängig von den verwendeten Temperaturen und der Dauer des Temperns ist.

Speziell wird bei STA-Untersuchungen (schnelles Aufheizen, kurze Temperdauer) von $\text{Cr}_{1,95}\text{Mn}_{3,05}\text{O}_{9,34} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VG2) eine Sub-

stanz gefunden, deren Chrom-Mangan-Gehalt dem des kationenarmen Spinells $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ (PRIEBE {8,9}) ähnelt und die beide als Vertreter eines hier neu gefundenen $\gamma\text{-(Cr,Mn)}_2\text{O}_3$ -Typs (Analogie zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) angesehen werden. Bei langsamerem Aufheizen und längerem Tempern bilden sich hingegen "aktive" tetragonale Spinelle der Zusammensetzung $\text{Cr}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (speziell: $\text{Cr}_{1,09}\text{Mn}_{1,77}\text{O}_4$). Weitere Vertreter des $\gamma\text{-(Cr,Mn)}_2\text{O}_3$ -Strukturtyps wurden bei der Umsetzung von CrMn_2O_4 , das nach einer Vorschrift von BUHL {40} dargestellt wurde, in stark saurer ($\text{pH} < 0$) Salzsäure erhalten.

4.4 Salzschnmelzenversuche

Ferner wurde Natriumchromat und Mangansulfat im molaren Verhältnis 1 : 1 ("Ausgangsgemisch") mit verschiedenen Schmelzmitteln (Na_2CrO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MnSO}_4$, NaCl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) aufgeschmolzen. Zur Kristallbildung wurden die Schmelzen langsam abgekühlt. Man erwartete eine Umsetzung gemäß folgendem Reaktionsschema:



* Die in Anführungsstriche gesetzte Formel soll die potentielle Möglichkeit zur Bildung dieser Verbindung ansprechen.

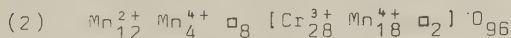
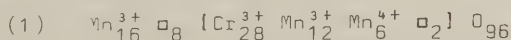
Die Untersuchungen ergaben jedoch, daß das dabei entstehende kristalline Produkt in Struktur und Zusammensetzung von dem jeweiligen Schmelzmittel abhängig ist. Ein Produkt, das ebenfalls als Vertreter des γ -(Cr,Mn)₂O₃-Typs angesehen wird.

{Cr_{1,12}Mn_{1,55}(O,OH)₄}, wird bei einer Natriumchloridschmelze als mikrokristalliner Bodensatz beobachtet.

4.5 δ -(Cr,Mn)_{2-x}O₃

Wie bei 4.3 erwähnt, erhält man bei der thermischen Zersetzung von Chrommangoxidhydrat "aktive" tetragonale (inverse) Spinelle. In stark saurer (pH < 0) Salzsäure entstehen daraus neue, sauerstoffreichere Chrommanganoxide, die als δ -(Cr,Mn)_{2-x}O₃-Verbindungen benannt werden. Im Gegensatz zu den Vertretern des γ -(Cr,Mn)₂O₃-Typs sind diese jedoch nicht braun sondern schwarz, wobei sie als weiteres Merkmal eine kürzere Gitterkonstante (δ -Typ: a zwischen 834 und 839 pm, γ -Typ: a ~ 847 pm) aufweisen.

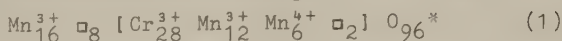
An einer dieser neuen δ -(Cr,Mn)_{2-x}O₃-Verbindungen (Cr_{1,15}Mn_{1,43}O₄; VK3) wurden Strukturrechnungen durchgeführt. Diese legten die Annahme einer tetragonalen Überstruktur (c = 3•a) gegenüber der einfachen kubischen Zelle mit a = 834 pm nahe, da sich dann Grenzstrukturen mit ganzzahligen Indizes ergeben (daltonide Verbindung):



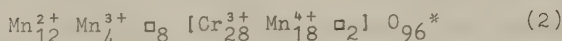
Das Modell (1) ist auf Grund der Strukturrechnungen favorisiert, während für das Modell (2) die MADELUNG-Energien und die Abstandsrechnungen sprechen. Allerdings deutet die schwarze Farbe der Substanz auf eine hohe Elektronenbeweglichkeit

Tabelle 4.3: $\delta\text{-(Cr,Mn)}_{2-x}\text{O}_3$

chemische Zusammensetzung:



↓



röntgenographische Daten:

kubisch, $a = 834(1) \text{ pm}$, $V = 349,5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, $\text{RG} = \text{Fd}\bar{3}\text{m} - \text{O}_h^7$,
(tetragonale Überzelle: $c = 3 \cdot a$)*

h	k	l	$\sin^2\theta_c^{**}$	$\sin^2\theta_o^{**}$	$d_o[\text{pm}]$	I_o	I_c
1	1	1	2559	2557	481,7	411	528
2	2	0	6824	6824	294,9	320	498
3	1	1	9382	9371	251,6	1000	1000
2	2	2	10235	10226	240,9	212	171
4	0	0	13647	13630	208,6	581	576
3	3	1	16206	16195	191,4	<100	14
4	2	2	20471	20429	170,4	109	146
511	/	333	23030	22993	160,6	643	448
4	4	0	27294	27295	147,4	872	902
5	3	1	29853	29849	141,0	~100	49
6	2	0	34118	34129	131,8	<100	60
5	3	3	36677	36699	127,1	243	141
6	2	2	37530	37501	125,8	235	103
4	4	4	40942	40998	120,3	~200	71

*) dreifache Überzelle aus Strukturrechnungen ermittelt

**) $\times 10^5$; benutzte Wellenlänge: $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha_1}) = 154,051 \text{ pm}$

(mixed-valence-compound) hin, weshalb eine Diskussion, die auf fixierten Ladungen am Mangan basiert, nur modellhaften Charakter haben kann.

Auf Grund von analytischen Untersuchungen wird, den Überlegungen HUNTERS {102} folgend, der nachstehende Reaktionsweg diskutiert: Im Inneren einzelner Chrom-Mangan-Spinelle findet eine Disproportionierung von Mangan(III)-ionen in Mn^{4+} und ein Elektron statt, das über Elektronenleitung an die Kristalloberfläche wandert und dort ein Mangan(III)-ion reduziert.

Tabelle 4.3: $\delta-(Cr,Mn)_{2-x}O_3$ (Fortsetzung)

ermittelte Punktlagen (RG Nr. 227, INTERNATIONAL TABLES {130})

Tetraederion (ME_T): 8a

Oктаederion (ME_O): 16d

Sauerstoff : 32e; $x = 0,3966$

Abstände:

$ME_T - O$: 212 pm

$ME_O - O$: 194 pm

$O - O$: 247 pm

Dichtebestimmungen:

pyknometrisch : 4,1 g/cm³

röntgenographisch: 4,6 g/cm³

Suszeptibilitätsmessungen:

experimentell

Tiefstemperaturmessung: $\Theta = -290$ K, $\mu_{exp} = 7,10(1) \mu_B$

Hochtemperaturmessung: $\Theta = -230$ K, $\mu_{exp} = 6,81(1) \mu_B$

$T_C \sim 70$ K

berechnet:

Modell (1): $\mu_{eff} = 7,02 \mu_B$

Modell (2): $\mu_{eff} = 7,09 \mu_B$

Die so erzeugten Mn^{2+} - und bereits vorhandene Cr^{3+} -Ionen werden durch die hohe Protonenkonzentration aus der Oberfläche herausgelöst. Die Umsetzung wird durch die Beschaffenheit der Oberfläche und die Säurekonzentration bestimmt. Vollständige Umsetzung führt zu der daltoniden Verbindung $\text{Cr}_{28}\text{Mn}_{34}\text{O}_{96}$ ($\delta-(\text{Cr},\text{Mn})_{2-x}\text{O}_3$, $x = 0,0625 = \frac{6}{96}$; VK3).

Das magnetische Verhalten von $\delta-(\text{Cr},\text{Mn})_{2-x}\text{O}_3$ wird durch die starke ferrimagnetische Kopplung der auf den Oktaederplätzen im Spinell (B-Plätze) befindlichen Chromionen untereinander (J_{BB}) bestimmt. Es entspricht hinsichtlich der gemessenen Θ - und T_{N} -Werte dem inversen (tetragonalen) Chrom-Mangan-Spinell $\text{Mn}[\text{CrMn}]\text{O}_4$, was auf Grund des ähnlichen Chrom-Sauerstoff-Verhältnisses plausibel ist.

$\delta-(\text{Cr},\text{Mn})_{2-x}\text{O}_3$ ist metastabil und zersetzt sich unter Sauerstoffabspaltung an Luft oberhalb 675 K (in Sauerstoff oberhalb 706 K) zu dem kubischen Spinell $\text{Cr}_{1,28}\text{Mn}_{1,60}\text{O}_4$ ($\Sigma\text{ME} = 2,88$). Eine Rückoxidation zu Spinellen mit höherer Kationenladung konnte selbst unter erhöhten Drücken (10^7 Pa (100 bar)) nicht beobachtet werden.

LITERATURVERZEICHNIS

Im Folgenden wird die Zeitschrift "Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris" mit C.r. abgekürzt.

- 1 P.P. CORD, P. COURTINE u. G. PANNETIER Bull. Soc. Chim. France 1971, 811 - 814
- 2 P.P. CORD, P. COURTINE u. G. PANNETIER Bull. Soc. Chim. France 1971, 2461 - 2465
- 3 M. GRÜGER Z. Anorg. Allg. Chem. 44, 453 - 468 (1905)
- 4 G.-P. GUILLEM, L. COT, Ch. AVINENS u. A. NORBERT C.r. C270, 1870 - 1872 (1970)
- 5 H. WUNSCHENDORFF u. P. VALIER C.r. 197, 584 - 585 (1933)
- 6 S. VEIL C.r. 226, 336 - 337 (1948)
- 7 G.N. ZVIADADZE, R.S. RAZMADADZE u. O.V. SHENGELIYA Metalloterm. Protsessy Khim. Met. Mater. Konf., Novosibirsk 1971, 85 - 92
- 8 R. PRIEBE Diplomarbeit, Bochum 1978
- 9 R. PRIEBE u. H. SABROWSKY Z. Naturforsch. 34b, 1663 - 1665 (1979)
- 10 K.-Th. LILKE u. J. BOHM: Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973
- 11 E.A.D. WHITE: Growth of Oxide Single Crystals from the Fluxed Melt, in "Technique of Inorganic Chemistry" IV, H.B. JONASSEN u. A. WEISSBERGER (Ed.), J. Wiley & Sons, New York - London - Sydney 1965, 31 - 64
- 12 M. LE BLANC u. G. WEHNER Z. Phys. Chem. A168, 58 - 77 (1934)
- 13 H. SABROWSKY u. H.G. DECKERT Chem.-Ing.-Tech. 50, 217 - 219 (1978)
- 14 H. SABROWSKY u. H.G. DECKERT Chem.-Ing.-Tech. 51, 880 - 885 (1979)

- 15 P. WEISS J. Phys. Radium 6, 661 - 690 (1907)
- 16 A. WEISS u. H. WITTE: Magnetochemie - Grundlagen und Anwendungen, Verlag Chemie, Weinheim 1973
- 17 W. HABERDITZL: Magnetochemie, Akademie-Verlag, Berlin 1968
- 18 M.M. SCHIEBER: Experimental Magnetochemistry, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1967
- 19 H.P. WALTER, E. SCHEVE u. D. MEHANDJIEW Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 329 - 336 (1974)
- 20 R. LANG u. F. KURTZ Z. Analyt. Chem. 86, 288 - 303 (1931)
- 21 H. KAISER u. H. SPECKER Z. Analyt. Chem. 149, 46 - 66 (1956)
- 22 G. JANDER, K.F. JAHR u. H. KNOLL: Maßanalyse, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1968, 121 - 126
- 23 J. NOVAK u. E. POLLERT Z. Analyt. Chem. 283, 363 - 364 (1977)
- 24 E.W. GORTER Philips Res. Rept. 9, 295 - 443 (1954)
- 25 W.H. ZACHARIASEN Skr. Akad. Oslo 1928 No. 4, zit. in Strukturber. 2, 310 (1928 - 1932)
- 26 W.T. WILDE u. W.J. REES Trans. Brit. Ceram. Soc. 42, 123 - 155 (1943)
- 27 T.E. MOORE, M. ELLIS u. P.W. SELWOOD J. Am. Chem. Soc. 72, 856 - 866 (1950)
- 28 NATIONAL BUREAU OF STANDARDS Mono. 25, Sec. 10, 39 (1972)
- 29 N.C. PANAGIOTOPOULOS u. I.D. BROWN Acta Cryst. B28, 1352 - 1357 (1972)
- 30 J.D. HANAWALT, H.W. RINN u. L.K. FREVEL Ind. Engg. Chem., Anal. Ed. 10, 457 - 512 (1938)
- 31 H.J. BORCHARDT J. Phys. Chem. 62, 166 - 196 (1958)
- 32 NATIONAL BUREAU OF STANDARDS 9, Circ. 539 (1959)

- 33 O. BRICKER Am. Miner. 50, 1296 - 1354 (1965)
- 34 W. FEITKNECHT u. W. MARTI Helv. Chim. Acta 28, 129 - 148 (1945)
- 35 J.M. COWLEY u. A. WALKLEY Nature 161, 173 (1948)
- 36 J.A. CAMPBELL Acta Cryst. 9, 192 (1956)
- 37 G. KORTÜM u. H. SCHÖTTELER Z. Angew. Chem. A61, 204 - 208 (1949)
- 38 A.A. NOYES u. M.A. STEWART J. Am. Chem. Soc. 32, 1133 - 1162 (1910)
- 39 E. SPITALSKY Z. Anorg. Chem. 54, 265 - 314 (1907)
- 40 R. BUHL J. Phys. Chem. Solids 30, 805 - 812 (1969)
- 41 B.J. THAMER, R.M. DOUGLASS u. E. STARITZKY J. Am. Chem. Soc. 79, 547 - 550 (1957)
- 42 W. FEITKNECHT u. W. MARTI Helv. Chim. Acta 28, 149 - 156 (1945)
- 43 B.L. CHAMBERLAND, J.A. KAFALAS u. J.B. GOODENOUGH Inorg. Chem. 16, 44 - 46 (1977)
- 44 W.K. ZWICKER, W.O.J. GROENEVELD MEIJER u. H.W. JAFFE Am. Miner. 47, 246 - 266 (1962)
- 45 O. GLEMSER u. H. MEISIEK J. Prakt. Chem. 5, 219 - 223 (1958)
- 46 L.G. BERRY u. R.M. THOMPSON Geol. Soc. Am. Mem. 85, 1 - 281 (1962)
- 47 H.R. SAMSON u. A.D. WADSLEY Am. Miner. 33, 695 - 702 (1948)
- 48 F.H. STORER Pr. Am. Acad. 4, 338 - 349 (1859)
- 49 R.G. EVANS: Einführung in die Kristallchemie / Übers. u. bearb. v. J. PICKARDT u. E. RIEDEL, de Gruyter, Berlin - New York 1976, 35
- 50 L. GMELIN: Handbuch der Anorganischen Chemie, Achte Auflage, Mangan Teil C3, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1975

- 51 O. GLEMSER, G. GATTOW u. H. MEISIEK Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 1 - 19 (1961)
- 52 G. GATTOW u. O. GLEMSER Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 20 - 36 (1961)
- 53 G. GATTOW u. O. GLEMSER Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 121 - 150 (1961)
- 54 G. GATTOW Batterien 15, 201 - 208 (1961)
- 55 L.S. RAMSDELL Am. Miner. 27, 611 - 613 (1942)
- 56 J.-P. PARANT, R. OLAZCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER u. P. HAGENMULLER J. Solid State Chem. 3, 1 - 11 (1971)
- 57 B. MUKHERJEE Acta Cryst. 13, 164 - 165 (1960)
- 58 A.D. WADSLEY Acta Cryst. 6, 433 - 438 (1953)
- 59 G.M. FAULRING Am. Miner. 50, 170 - 179 (1965)
- 60 Y.D. KONDRASHEV u. A.I. ZASLAVSKIJ Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 15, 179 - 186 (1951)
- 61 R. GIOVANOLI, E. STRÄHLI u. W. FEITKNECHT Helv. Chim. Acta 53, 209 - 220 (1970)
- 62 L. PONS u. J. BRENET C.r. 260, 2483 - 2486 (1965)
- 63 A.M. BYSTRÖM Acta Chem. Scand. 3, 163 - 173 (1949)
- 64 T.R. MC GUIRE, L.N. HOWARD u. J.S. SMART Ceramic Age 60, 22 - 24 (1952)
- 65 A. BYSTRÖM u. A.M. BYSTRÖM Acta Cryst. 3, 146 - 154 (1950)
- 66 D.H. SPEIDEL u. A. MUAN J. Am. Ceram. Soc. 46, 577 - 578 (1963)
- 67 H. SAWAMOTO Mat. Res. Bull. 8, 767 - 775 (1973)
- 68 R.E. BARKS u. D.M. ROY J. Phys. Chem. Solids, Suppl. 1, 497 - 504 (1967)
- 69 O.V. NIELSEN J. Cryst. Growth 5, 398 - 400 (1969)

- 70 K.-TH. WILKE Z. Anorg. Allg. Chem. 330, 164 - 169 (1964)
- 71 B.L. CHAMERLAND Mat. Res. Bull. 2, 827 - 835 (1967)
- 72 M. NEVRIVA Krist. Tech. 6, 517 - 519 (1971)
- 73 V. ROSOCOVEC u. M. NEVRIVA Prac. Konf. Cesk. Fys.,
[Pr.], 3rd 1973 (pub. 1974) 268 - 269
- 74 B.M. WANKLYN, F.R. WONDRE u. W. DAVISON J. Mater.
Science 11, 1607 - 1614 (1976)
- 75 W. KUNNMANN, A. FERRETTI, R.J. ARNOTT u. D.B. ROGERS
J. Phys. Chem. Solids 26, 311 - 314 (1965)
- 76 L.N. BECKA u. R.J. POLJAK Annales Assoc. Quim. Arg. 46,
204 - 209 (1958)
- 77 R.C. WEAST (Hrsg.): Handbook of Chemistry and Physics,
55th Ed., Chemical Rubber Company, Cleveland 1974
- 1975
- 78 W.H. HARTFORD Ind. Engg. Chem., Anal. Ed. 14, 174 - 176
(1942)
- 79 K. GEISSLER u. E.-J. KOHLMAYER Z. Anorg. Allg. Chem.
297, 189 - 212 (1958)
- 80 E. FLACH Dissertation Leipzig 1912
- 81 H. FISCHMEISTER Acta Cryst. 7, 776 - 777 (1954)
- 82 I.S. RASSONSKAYA u. A.G. BERGMANN Zh. obshch. Khim. 23,
7 - 13 (1953)
- 83 G. AMINOFF Z. Krist. 64, 475 - 490 (1926)
- 84 H.F. MC MURDIE u. E. GOLOVATO J. Res. Nat. Bur. Stand.
41, 589 - 600 (1948)
- 85 G.M. FAULRING, W.K. ZWICKER u. W.D. FORGENG Am. Miner.
45, 946 - 959 (1960)
- 86 C. CALCAGNI u. D. MAROTTA Gazz. Chim. Ital. 45II,
368 - 376 (1915)
- 87 I.S. RASSONSKAJA u. A.G. BERGMANN Dokl. Acad. Nauk
SSSR 38, 238 - 240 (1943)

- 88 G.L. CLARK, A. ALLY u. A.E. BADGER Am. J. Sci. [5],
22, 539 - 546 (1931)
- 89 S. HOLGERSON Lunds Univ. Årsskr. Afd. 2, 23, (9) (1927)
zit. in Strukturber. 1, 416 - 417 (1913 - 1928)
- 90 E.M. OTTO J. Electrochem. Soc. 111, 88 - 92 (1964)
- 91 F. SHENOUDA u. S. AZIZ J. Appl. Chem. [London] 17,
258 - 262 (1967)
- 92 A. MUAN u. S. SOMIYA Am. J. Sci. 260, 230 - 240 (1962)
- 93 W. FEITKNECHT Pure Appl. Chem. 9, 423 - 440 (1964)
- 94 H.R. OSWALT, W. FEITKNECHT u. M.J. WAMPETICH Nature
207, 72 (1965)
- 95 M.A. MALATI Chem. Ind. [London] 1971, 446 - 452
- 96 J. BRENET u. A.M. MOUSSARD-BRIOT Rev. Gen. Elec. 61,
405 - 410 (1952)
- 97 E.M. OTTO J. Electrochem. Soc. 112, 367 - 370 (1965)
- 98 D. GLEMSER, U. HAUSCHILD u. F. TRÜPEL Z. Anorg. Allg.
Chem. 277, 113 - 126 (1954)
- 99 F.W. KÜSTER, A. THIEL u. K. FISCHBECK: Logarithmische
Rechentafeln, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin
- New York 1972
- 100 G. PERRAULT, J. BRENET u. G. COEFFIER C.r. 258, 1226 -
1228 (1964)
- 101 J. BRENET, G. COEFFIER u. J.P. GABANO C.r. 254, 2552 -
2554 (1962)
- 102 J.C. HUNTER J. Solid State Chem. 39, 142 - 147 (1981)
- 103 L.P. HAMMET u. A.J. DEYRUP J. Am. Chem. Soc. 54, 2721 -
2741 (1932)
- 104 G. KORTÜM: Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Aufl., Verlag
Chemie, Weinheim 1972, 364 - 365
- 105 E. POLLERT, M. NEVRIVA u. J. NOVÁK Mater. Res. Bull.
15, 1453 - 1456 (1980)

- 106 A.W. LAUBENGAYER u. H.W. MC CUNE J. Am. Chem. Soc. 74,
2362 - 2364 (1952)
- 107 J. PARIS, A. ROUSSET u. P. GERMI Mat. Res. Bull. 4,
681 - 688 (1969)
- 108 K.P. SINHA u. A.P.B. SINHA J. Phys. Chem. 61, 758 - 761
(1957)
- 109 E. KORDES Z. Krist. 91, 193 - 228 (1935)
- 110 J. DAVID u. A.J.E. WELCH Trans. Faraday Soc. 52, 1642 -
1650 (1956)
- 111 K.P. SINHA u. A.P.B. SINHA Z. Anorg. Allg. Chem. 293,
228 - 232 (1957)
- 112 P.B. BRAUN Nature 170, 1123 (1952)
- 113 R. VEDA u. K. HASEGAWA J. Phys. Soc. Japan 17 (Suppl.
B-II), 391 - 394 (1962)
- 114 R. SCHRADER u. G. BÜTTNER Z. Anorg. Allg. Chem. 320,
205 - 316 (1963)
- 115 V. OOSTERHOUT u. C.J.M. ROOIJMANS Nature 181, 44 (1958)
- 116 H. JAGODSZINSKI: Crystallographic Aspects of Nonstoichiometry of Spinel, in "Problems of Nonstoichiometry",
A. RABENAU (Ed.), North Holland Publ., Amsterdam
1970, 131 - 177
- 117 R.W.G. WYCKOFF u. E.D. CRITTENDEN J. Am. Chem. Soc. 47,
2866 - 2876 (1925)
- 118 D.C. HILTY, W.D. FORGENG u. R.L. FOLKMAN J. Metals 7,
AIME Trans. 203, 253 - 268 (1955)
- 119 R. MÜHRE Staatsexamensarbeit, Bochum 1982
- 120 W.H. BRAGG Philos. Mag. 30, 305 - 315 (1915)
- 121 S. NISHIKAWA Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo 8, 199 - 209
(1915)
- 122 INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY: International
Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, The Kynoch
Press, Birmingham 1969

- 123 P.P. EWALD u. C. HERMANN Strukturber. 1, 350 (1913 - 1928)
- 124 F.C. ROMEIJN Philips Res. Rept. 8, 304 - 342 (1953)
- 125 N.W. GRIMES Phil. Mag. 26, 1217 - 1226 (1972)
- 126 W.J. WHITE u. B.A. DE ANGELIS Spectrochim. Acta 23A, 985 - 995 (1967)
- 127 C. DUVAL u. C. WADIER Congres du Groupement pour l'Avancement des Methodes d'Analyse Spectrographique des Produits Metallurgiques 10^e, Paris 1957, 101 - 104
- 128 S. HAFNER Z. Krist. 115, 331 - 358 (1961)
- 129 E.J.W. VERWEY Nature 144, 327 - 328 (1939)
- 130 V.G. KERAMIDAS, B.A. DE ANGELIS u. W.B. WHITE J. Solid State Chem. 15, 233 - 245 (1975)
- 131 J. PREUDHOMME Ann. Chim. 9, 31 - 41 (1974)
- 132 F. BERTAUT C.r. 230, 213 - 215 (1950)
- 133 P.K. BALTZER, P.J. WOJCIOWICZ, M. ROBBINS u. E. LOPATIN Phys. Rev. 151, 367 - 377 (1966)
- 134 H. FURUHASHI, M. INAGAKI u. S. NARA J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3009 - 3014 (1973)
- 135 R. JAMES: Optical Principles of the Diffraction of X-rays L. BRAGG (Ed.), Bell & Sons, London 1967
- 136 L. GASTALDI u. L. LAPICCIARELLA J. Solid State Chem. 30, 223 - 229 (1979)
- 137 F.H. MOORE Acta Cryst. 16, 1169 - 1175 (1963)
- 138 H. PICK: Einführung in die Festkörperphysik, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt 1978, 40 - 41
- 139 I. NAKATAMI J. Solid State Chem. 35, 50 - 58 (1980)
- 140 H.G. SCOTT Acta Cryst 37A, 456 - 459 (1981)
- 141 R. SCHOLDER u. W. KLEMM Z. Angew. Chem. 66, 461 - 474 (1954)
- 142 F. JELLINEK J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 329 - 331 (1960)

- 143 G. LE FLEM, R. OLAZCUGA, J.-P. PARANT, J.M. REAU u.
C. FOUASSIER C.r. C273, 1358 - 1361 (1971)
- 144 T. ZIEGLER, A. RAUH u. E.J. BAERENDS Chem. Phys. 16,
209 - 217 (1976)
- 145 B.L. CHAMBERLAND, W.H. CLOUD u. C.G. FREDRICK J. Solid
State Chem. 8, 238 - 241 (1973)
- 146 S.G. POPOV u. V.A. LEVITSKII Zh. Fiz. Khim. 55, 87 - 92
(1981)
- 147 P. THOMPSON u. N.W. GRIMES Philos. Mag. 36, 501 - 505
(1970)
- 148 E.J.W. VERWEY u. E.L. HEILMANN J. Chem. Phys. 15,
174 - 180 (1974)
- 149 L. HERMANS, J. WEENK u. W. VAN GOOL Z. Phys. Chem. (n.F.)
88, 15 - 22 (1974)
- 150 R. HOPPE: Madelung Constants as a new Guide to the Struc-
tural Chemistry of Solids, in: Adv. Fluor. Chem. 6,
387 - 438, J.C. TATLOW, R.D. PEACOCK, H. HYMAN u. M.
STACEY (Ed.), Butterworth, London 1970
- 151 L. HUANG, A.H. HEUER u. T.E. MITCHELL Phil. Mag. 28,
241 - 243 (1973)
- 152 R.J. HILLEARD J. Phys. C 8, L193 - L194 (1975)
- 153 H. KRISCHNER: Einführung in die Röntgenfeinstrukturana-
lyse, Vieweg, Braunschweig 1974, 108
- 154 l.c., S. 112
- 155 l.c., S. 110
- 156 K. YVON, W. JEITSCHKO u. E. PARTHE: Lazy Pulverix, A
Programme to calculate Theoretical X-ray and Neutron
Diffraction Powder Patterns 1977
- 157 ENRAF NONIUS DELFT: Instruction Manual FR 553 Guinier
Simon Camera
- 158 A. NAVROTSKY u. O.J. KLEPPA J. Inorg. Nucl. Chem. 29,
2701 - 2714 (1967)

- 159 V.M. TALANOV phys. stat. solidi (b) 106, 99 - 106 (1981)
- 160 J. SMIT Solid State Commun. 6, 745 - 746 (1968)
- 161 J. SMIT, F.K. LOTGERING u. R.P. VAN STAPELE J. Phys. Soc. Jpn. 17 (Suppl. B-I), 268 - 272 (1962)
- 162 B. BOUCHER, R. BUHL u. M. PERRIN J. Phys. Chem. Solids 32, 1471 - 1488 (1971)
- 163 S. KRUPICKA, Z. JIRAK, P. NOVAK, F. ZOUNOVA u. V. ROSKOVEC Acta Phys. Slovaca 30, 251 - 273 (1980)
- 164 J.C. JOUBERT, G. BERTHET u. E.F. BERTAUT: Metastable nonstoichiometric compounds with ordered vacancies, in: "Problems of Nonstoichiometry", A. RABENAU (Ed.), North Holland Publ., Amsterdam 1970, 179 - 208

GERÄTELISTE

- zwei Heizschränke
- ein Muffelofen
- mehrere Röhrenöfen mit engem Querschnitt
- ein Röhrenofen mit weitem Querschnitt samt Temperatursteuer-
einheit und Kompensationsschreiber
- zwei Platintiegel
- ein Simultanthermoanalysengerät
- eine Suszeptibilitätsmeßeinrichtung
- eine Anlage zur Thermogravimetrie unter erhöhten Drücken
(HPTG)
- eine Anlage zur Thermogravimetrie unter Normaldruck
- mehrere Korundbömbchen und -schiffchen
- ein Goldbömbchen
- ein Infrarotspektrograph
- eine Stereolupe
- zwei Röntgengeneratoren
- eine WEISSENBERG-Kamera
- eine GUINIER-Kamera
- ein Goniometerkopf
- zwei Filmauswertegeräte
- ein Schnellphotometer
- ein Thermostat
- ein Pyknometer
- eine Oberflurwaage
- eine Analysenwaage
- ein Potentiograph mit Redoxelektrode
- eine Vakuumapparatur und mehrere Umfüllapparaturen
- ein Handbrenner
- ein Gebläsebrenner
- eine Quarzfräse
- eine hydraulische Presse mit mehreren Preßwerkzeugen
- eine (SOXHLET-)Apparatur zur Rückflußextraktion
- eine Zentrifuge mit Zentrifugengläsern
- ein Ultrafiltrationsgerät
- drei Druckbomben
- ein kleiner Autoklav
- zwei Tischrechner

- zwei Taschenrechner
- etliche Meter Duran- sowie Quarzglas
- ca. 50 Spezialampullen mit verstärkter Wand
- Heizplatten, Bechergläser, ERLENMEYER-Kolben, Wasserstrahl-
pumpen, Exsiccatoren, etc.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

geboren am	27. April 1949
in	Weißenburg / Bay.
Eltern	Paul Priebe, Dolmetscher, Ehefrau Christel, geb. Lemke, techn. Zeichnerin
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildungsdaten

Schulausbildung	1955 - 1962	9. Grundschule Berlin-Lankwitz
	1962 - 1963	Lilienthal-Oberschule wissenschaftlichen Zweiges Berlin-Lichterfelde
	1963 - 1969	Hugo-Junkers-Gymnasium Rheydt / Abschluß: Abitur
Bundeswehr	1969 - 1970	Grundwehrdienst
Hochschulstudium	1970 - 1973	Chemie, Universität Dortmund
	1973 - 1978	Chemie, Ruhr-Universität Bochum
Examen	1978	Diplom-Chemiker
Thema der Diplom- arbeit		Untersuchungen zur Dar- stellung höherwertiger ternärer Übergangsmetall- oxide
Betreuer		Prof. Dr. H. Sabrowsky

wissenschaftliche
Tätigkeit

1978 - 1982	technischer Angestellter am Institut für Anorgani- sche Chemie I, Arbeits- gruppe Festkörperchemie
1978 - 1983	Anfertigung der vorliegen- den Dissertation

